

THÈSE

présentée

à la FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES DE L'UNIVERSITÉ
DE BESANÇON

pour obtenir

le Diplôme de DOCTEUR EN CHIMIE

Mention Chimie Structurale

par

Jean-Louis TAVERDET

Maitre ès-Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RÔLE DES CHARBONS DANS LES RÉACTIONS DE FORMATION D'OXYCHLORURES DE MOLYBDÈNE VI

Soutenue le 29 Juin 1974, devant la Commission d'Examen :

Jury :	MM. R. PERROT	Président
	J. BERNARD	} Examineurs
	J. LAHAYE	
	M. CAMELOT	

T H È S E

présentée

à la FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES DE L'UNIVERSITÉ
DE BESANÇON

pour obtenir

le Diplôme de DOCTEUR EN CHIMIE

Mention Chimie Structurale

par

Jean-Louis TAVERDET

Maitre ès-Sciences Physiques

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU RÔLE DES CHARBONS DANS LES RÉACTIONS DE FORMATION D'OXYCHLORURES DE MOLYBDÈNE VI

Soutenue le 29 Juin 1974, devant la Commission d'Examen :

Jury : MM. R. PERROT

Président

J. BERNARD

J. LAHAYE

M. CAMELOT

} Examineurs



UNIVERSITE DE BESANCON

Président : Monsieur THIEBAUT Jean

FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

DOYEN

Mr BERNARD Jean : Chimie - Physique
Professeur

ASSESSEUR

Mr PARIZET Jean : Mathématiques
Professeur

PROFESSEURS

Mrs TRONCHET Antonin : Botanique
CHATELET François : Mathématiques
PERROT Roger : Chimie Générale
PLUVINAGE Philippe : Physique Théorique
MESNAGE Pierre : Chronométrie
THEOBALD Nicolas : Géologie Stratigraphique
et Paléontologie
QUANTIN André : Pédologie
CHALEAT Raymond : Mécanique Appliquée
RIPPLINGER Jean : Physiologie Animale
THIEBAUT Jean : Pétrographie Minéral.
GREMILLARD Jean : Mathématiques
VIENOT Jean-Charles : Physique Générale
GOMOT Lucien : Zoologie
GALATRY Louis : Physique Moléculaire
THEOBALD J. Gérard : Electronique et Spec-
troscopie Hertzienne
CERUTTI Ernest : Chimie Appliquée
DEVIN Claude : Chimie 1er Cycle
CAPODANNO Pierre : Mécanique Théorique
BANTEGNIE Robert : Mathématiques
BENNETON Gaston : Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mrs POTIER Robert : Physique des Solides
REAL Pierre : Station biologique
GOUARNE René : Mathématiques
MERIGOUX Henri : Cristallographie et
Synthèses Minérales
ROBERT Jacques : Mathématiques
OLIVIER Marcel : Electronique Quantique
MONTAGNER Hubert : Psycho-Physiologie
BULABOIS Jean : Physique Générale
GAUDEMER Yves : Biochimie

DOYENS HONORAIRES

Mrs GLANCEAUD, JACQUEMAIN, CHATELET,
THIEBAUT

PROFESSEURS HONORAIRES

Mrs BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY, TRILLAT
UEBERSFELD, VINCENSINI, DREYFUSS

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE

Mr GRANIER

MAITRES DE CONFERENCES

Mrs ROBERT Daniel : Physique Molécul.
BIDAULT Michel : Taxonomie Expérim
CHAUVE Pierre : Géologie Minéral.
DUBOUCHET Jacques : Botanique
LAUDE Bernard : Chimie Organique
1er Cycle
MARLE Charles : Mathématiques
ROBERT Guy : Chimie-Physique
MIELLOU J. Claude : Calcul Numérique
HAYLI Avram : Astronomie
GRAS Georges : Mathématiques
BROQUET Paul : Géologie
WEIL Michel : Mathématiques

RESPONSABLE DES SERVICES ADMINISTRATIFS

Monsieur RUNGE Jean-Marie

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de BESANCON, sous la direction de Monsieur le Doyen Jean. BERNARD. Je suis heureux de lui témoigner ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour l'attention constante qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Que Monsieur le Professeur R. PERROT veuille bien trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour son enseignement et pour avoir accepté de présider le Jury de Thèse.

Monsieur J. LAHAYE, Maître de Recherches au Centre de Recherche sur la Physicochimie des Surfaces Solides de MULHOUSE, auteur de nombreux travaux sur les noirs de carbone en particulier, avec toute sa compétence scientifique, a accepté, très aimablement, de nous conseiller pour l'orientation générale de ce travail ; il a bien voulu également examiner ce mémoire. Je le prie de bien vouloir accepter l'expression de mes remerciements.

Qu'il me soit permis également d'exprimer toute ma reconnaissance à Madame M. CERUTTI, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de BESANCON, qui a bien voulu se charger des mesures de résonance paramagnétique électronique des charbons utilisés.

Il m'est particulièrement agréable aussi de remercier chaleureusement Monsieur M. CAMELOT, Maître-Assistant, qui m'a initié à la recherche scientifique et qui m'a guidé tout au long de mes travaux en me faisant bénéficier de son expérience.

Je tiens à remercier aussi tous les membres du laboratoire de Chimie-Physique, Chercheurs et Techniciens, pour leur concours moral ou matériel ; en particulier, je remercie Mademoiselle BARTHOD, Monsieur BEN GHOUA et Monsieur GUYETANT qui ont participé activement et efficacement à l'élaboration technique de cet ouvrage.

Enfin, je ne saurais oublier de témoigner toute ma sympathie à mes camarades du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de RABAT.

I N T R O D U C T I O N

CHAPITRE I - INFLUENCE DE DIVERS CHARBONS SUR LES REACTIONS DE FORMATION
D'OXYCHLORURES DE MOLYBDENE - MISE EN EVIDENCE DU ROLE
PARTICULIER D'UN CHARBON ACTIF

1

I - REACTIONS D'OERSTED

3

1°/ - Caractéristiques

3

2°/ - Mécanismes proposés

3

3°/ - Influence de la nature du charbon

6

II - ACTION DU CHLORE SUR MoO_2 OU MoO_3

8

1°/ - Appareillage

8

2°/ - Produits employés

10

3°/ - Expériences et résultats

11

4°/ - Discussion

14

III - ACTION DU CHLORE SUR MoO_2Cl_2 EN PRESENCE DE DIVERS CHARBONS ...

17

1°/ - Appareillage

17

2°/ - Mise en oeuvre

17

3°/ - Résultats

19

4°/ - Conclusion

20

IV - QUELQUES TRAITEMENTS DU CHARBON ACTIF ET LEURS CONSEQUENCES ...

21

1°/ - Appareillage

22

2°/ - Mise en oeuvre

22

3°/ - Expériences et résultats

26

4°/ - Discussion et conclusion

28

V - CONCLUSION GENERALE

32

CHAPITRE II - GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS - ETUDE DU CHARBON

ACTIF B D H

34

I - GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS

36

1°/ - Définition et caractéristiques

36

2°/ - Propriétés relatives à l'état de surface

39

a) - Aire spécifique

39

b) - Pouvoir adsorbant

40

c) - Les fonctions chimiques superficielles

41

d) - Centres paramagnétiques

44

3°/ - Action du chlore sur des charbons

46

4°/ - Conclusion

53

INTRODUCTION

CHAPITRE I - INTRODUCTION AU SYSTÈME DE RECHERCHE EN CHIMIE ORGANIQUE

1.1. Définitions et notations - 1.2. Historique de la chimie organique

1.3. Les réactions de substitution - 1.4. Les réactions d'addition

1.5. Les réactions d'élimination - 1.6. Les réactions de réduction

1.7. Les réactions d'oxydation - 1.8. Les réactions de polymérisation

1.9. Les réactions de condensation - 1.10. Les réactions de couplage

1.11. Les réactions de cyclisation - 1.12. Les réactions de réarrangement

1.13. Les réactions de fragmentation - 1.14. Les réactions de rétro-synthèse

1.15. Les réactions de synthèse totale - 1.16. Les réactions de synthèse séquentielle

1.17. Les réactions de synthèse convergente - 1.18. Les réactions de synthèse divergente

1.19. Les réactions de synthèse combinée - 1.20. Les réactions de synthèse mixte

1.21. Les réactions de synthèse asymétrique - 1.22. Les réactions de synthèse stéréosélective

1.23. Les réactions de synthèse régiosélective - 1.24. Les réactions de synthèse chimiosélective

1.25. Les réactions de synthèse catalytique - 1.26. Les réactions de synthèse enzymatique

1.27. Les réactions de synthèse photochimique - 1.28. Les réactions de synthèse électrochimique

1.29. Les réactions de synthèse micro-ondes - 1.30. Les réactions de synthèse laser

1.31. Les réactions de synthèse par irradiation - 1.32. Les réactions de synthèse par rayonnement ionisant

1.33. Les réactions de synthèse par irradiation ultraviolette - 1.34. Les réactions de synthèse par irradiation infrarouge

1.35. Les réactions de synthèse par irradiation micro-ondes - 1.36. Les réactions de synthèse par irradiation laser

1.37. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement ionisant - 1.38. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électromagnétique

1.39. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électromagnétique - 1.40. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement acoustique

1.41. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement acoustique - 1.42. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement thermique

1.43. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement thermique - 1.44. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement gravitationnel

1.45. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement gravitationnel - 1.46. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement magnétique

1.47. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement magnétique - 1.48. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électrique

1.49. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électrique - 1.50. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électromagnétique

1.51. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électromagnétique - 1.52. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement acoustique

1.53. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement acoustique - 1.54. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement thermique

1.55. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement thermique - 1.56. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement gravitationnel

1.57. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement gravitationnel - 1.58. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement magnétique

1.59. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement magnétique - 1.60. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électrique

1.61. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électrique - 1.62. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électromagnétique

1.63. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement électromagnétique - 1.64. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement acoustique

1.65. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement acoustique - 1.66. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement thermique

1.67. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement thermique - 1.68. Les réactions de synthèse par irradiation par rayonnement gravitationnel

Digitized by the Internet Archive
in 2026

II - ETUDE DU CHARBON ACTIF B D H	56
1°/ - Techniques expérimentales	56
2°/ - Résultats	59
a) - Aire spécifique	59
b) - Etude thermogravimétrique	60
c) - Analyse de la phase gazeuse	66
d) - Analyse quantitative de C, H et O	73
e) - Mesures du paramagnétisme	77
III - CONCLUSION GENERALE	82
 CHAPITRE III - ETUDE QUANTITATIVE DE L'INFLUENCE DU DEGAZAGE SUR L'ACTIVITE DU CHARBON ACTIF DANS LA CONVERSION DE MoO_2Cl_2 EN MoOCl_4 DISCUSSIONS SUR LES MECANISMES DE CETTE REACTION	 84
I - INFLUENCE DU DEGAZAGE DU CHARBON ACTIF	86
1°/ - Expériences	86
2°/ - Résultats	89
3°/ - Discussion	94
II - RELATION ENTRE LES PROPRIETES DU CHARBON ACTIF ET SON ACTIVITE DANS LA REACTION DU CHLORE SUR MoO_2Cl_2	 96
1°/ - Constatations	97
2°/ - Discussion	98
III - DISCUSSION SUR LES MECANISMES DE LA REACTION	101
1°/ - L'initiation porte sur le chlore	103
2°/ - L'initiation porte sur MoO_2Cl_2	105
a) - Formation initiale de MoO_2Cl^*	105
b) - Formation initiale de MoOCl_2	106
3°/ - La conservation des centres actifs	107
4°/ - Conclusion	108
 C O N C L U S I O N	
 B I B L I O G R A P H I E	

I N T R O D U C T I O N

—*—*—*—

On sait que les charbons, outre leur rôle de réducteur par le carbone qu'ils contiennent, ont des propriétés particulières dans beaucoup de réactions.

Dans certaines, seules les propriétés catalytiques de ces substances interviennent : il en est ainsi dans la décomposition de l'éthanol, dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène, dans la formation du phosgène à partir de monoxyde de carbone et du chlore, dans la chloruration du toluène etc ...

Dans d'autres, les charbons favorisent à la fois la réaction par ses propriétés réductrices et par ses propriétés catalytiques.

Ainsi, on sait depuis longtemps (OERSTED : 1824) que l'adjonction de substance carbonée dans les réactions d'halogénéation d'oxydes métalliques permet à la réaction d'être totale dans le sens de la formation des halogénures ou des oxychlorures, et abaisse la température de début de réaction.

Mais, si l'on connaît bien souvent l'effet de ces charbons sur l'évolution de la réaction, on n'en connaît rarement les causes exactes. Ainsi, dans ces réactions, que l'on appelle aujourd'hui les réactions d'Oersted, si l'on sait que c'est le carbone des charbons qui déplace l'équilibre en consommant l'oxygène libéré, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer pourquoi la température de début de réaction est abaissée (quelquefois considérablement) ; pourquoi la vitesse d'oxydation du carbone est supérieure, dans ces conditions de température, à celle que l'on observe lors de la réaction entre l'oxygène et le charbon seuls, pourquoi enfin la nature des charbons a une influence sur la cinétique de ces réactions.

Pourtant, beaucoup de travaux ont été publiés à ce sujet sans pour autant parvenir à des conclusions définitives.

En particulier, aucun auteur n'a pu définir le rôle exact des charbons dans ce type de réactions.

Il nous a donc paru intéressant de contribuer à cette étude du rôle des charbons.

Pour ce faire, notre intention initiale était d'étudier plus particulièrement l'action de trois types de charbons différents dans les réactions de formation d'oxychlorures de molybdène VI à partir de MoO_2 ou MoO_3 et de chlore. En fait, nous avons surtout étudié l'influence d'un charbon actif dans la réaction de transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 .

Cette étude, plus particulière, nous a été suggérée par les faits exposés dans la première partie de ce travail qui relatent le rôle particulier de ce charbon actif dans ces réactions d'Oersted, mais aussi dans la formation de MoOCl_4 à partir de MoO_2Cl_2 , réaction que nous avons pu mettre en évidence au cours de cette étude.

Aussi, la deuxième et la troisième partie de ce travail ont donc été consacrées, respectivement, à une étude plus approfondie de ce charbon actif et à l'influence de ce charbon dans l'action du chlore sur MoO_2Cl_2 , en fonction de sa température de dégazage.

-*-*-*-

C H A P I T R E I

INFLUENCE DE DIVERS CHARBONS SUR LES REACTIONS DE FORMATION D'OXYCHLORURES
DE MOLYBDENE : MISE EN EVIDENCE DU ROLE PARTICULIER D'UN CHARBON ACTIF

Les oxychlorures de Molybdène VI, MoO_2Cl_2 et MoOCl_4 peuvent être obtenus soit directement à partir d'un oxyde, soit indirectement, à partir d'un autre oxychlorure.

Une méthode très générale d'obtention d'un oxychlorure, à partir d'un oxyde, a été proposée, pour la première fois, par OERSTED. Elle consiste en l'action du chlore sur le mélange d'un oxyde avec une substance carbonée - un charbon généralement - porté à une température convenable. Elle s'applique, bien entendu, dans le cas particulier des oxydes de molybdène et des oxychlorures correspondants. C'est pourquoi, avant de considérer ces derniers, nous rappellerons d'abord les caractéristiques des réactions dites d'OERSTED et les principaux mécanismes proposés jusqu'à ce jour pour en expliquer le déroulement. Il s'agira en fait d'une courte analyse bibliographique, ce sujet très vaste ayant donné lieu à plusieurs publications de mise au point

Nous verrons comment les informations recueillies dans la littérature nous ont amené à mettre en évidence, par quelques expériences qualitatives, l'importance de la nature du charbon dans les réactions d'obtention des oxychlorures de molybdène.

Enfin, nous noterons comment il est possible, par un traitement convenable, de modifier les propriétés du charbon dans le déroulement de ces réactions.

-*-*-**-*-

I - REACTIONS D'OERSTED

1°/ - Caractéristiques :

Les réactions qui nous intéressent, en l'occurrence les réactions de chloruration des oxydes de molybdène MoO_2 et MoO_3 en présence de charbon, font donc partie de ce que l'on appelle aujourd'hui les réactions d'OERSTED.

C'est effectivement OERSTED qui, le premier en 1824, montra que l'adjonction de substances carbonées dans les réactions faisant intervenir un halogène et un oxyde métallique déplace l'équilibre et que la réaction est fréquemment totale dans le sens de la formation des chlorures ou des oxychlorures.

De plus, cet auteur montra que, pour un oxyde donné, l'adjonction de charbons abaisse la température de réaction au dessous des températures de réaction sur l'oxyde, soit de l'halogène, soit du carbone pris isolément.

Ainsi par exemple, dans le cas de la chloruration de l'alumine mélangée à du charbon, la réaction suivante a lieu :



Cette réaction est totale à 1000°C , alors qu'à cette température, ni le chlore, ni le carbone pris séparément, ne réagissent sur cet oxyde.

Nul doute que ce genre de réactions a fait l'objet de nombreuses recherches fondamentales, mais surtout appliquées et les chercheurs se sont attachés, jusqu'à ce jour, davantage à définir les conditions et les produits de réaction plutôt qu'à éclairer leur mécanisme. Si bien qu'il n'existe pas aujourd'hui de mécanismes définitivement reconnus (2).

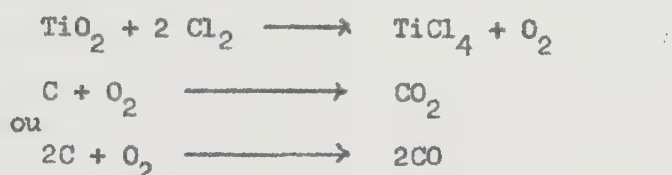
Nous en avons relevé quelques exemples dans la littérature.

2°/ - Mécanismes proposés :

Un groupe d'auteurs russes (3) retient de l'analyse des résultats publiés avant 1967, concernant l'action du chlore sur le dioxyde de titane, cinq catégories de mécanismes :

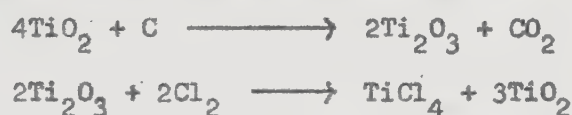
Première catégorie :

Dans l'étape initiale le chlore réagirait avec l'oxyde pour former le tétrachlorure de titane et de l'oxygène "élémentaire" qui se combinerait, dans la seconde étape, avec le carbone pour former CO_2 (ou CO),



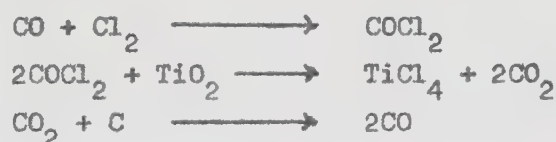
Deuxième catégorie :

L'oxyde de titane serait d'abord réduit en oxyde inférieur Ti_2O_3 (ou Ti_3O_5), lequel réagirait alors avec le chlore,



Troisième catégorie :

L'oxyde serait chloré par l'intermédiaire du phosgène résultant de l'action du chlore soit sur le monoxyde de carbone soit sur le dioxyde en présence de carbone



Quatrième catégorie :

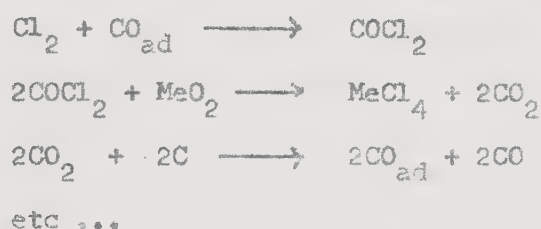
La chloruration aurait lieu par l'intermédiaire de dérivés chlorés du carbone (CCl_4 par exemple ?) formés à la surface du charbon.

Cinquième catégorie :

La réaction ferait intervenir des radicaux intermédiaires contenant de l'oxygène.

Notons, qu'après avoir éliminé les mécanismes des deux dernières catégories à cause de leur imprécision, ces auteurs, par leurs propres travaux, sont amenés à rejeter l'hypothèse de l'intervention, comme espèces intermédiaires, de l'oxygène élémentaire, des oxydes inférieurs et du phosgène. Mais ils ne proposent aucune hypothèse de remplacement.

D'une mise au point plus récente (2) de deux auteurs polonais APOSTOLUK et BARTECKI, il ressort que la distinction entre les différentes catégories de mécanismes réactionnels répertoriées plus haut ne saurait être aussi rigoureuse. En effet, plusieurs auteurs envisagent non seulement la formation d'oxydes inférieurs comme espèces intermédiaires (deuxième catégorie) mais également et simultanément celle de phosgène (troisième catégorie) de composés chlorocarbonés (quatrième catégorie) ou de "radicaux" (cinquième catégorie). Certains attribuent un rôle particulier au charbon : l'adsorption de monoxyde de carbone permettant la formation ultérieure de phosgène :



Cependant, les auteurs polonais portent leur préférence pour un mécanisme qui s'apparenterait à la fois aux deux premières catégories des auteurs russes.

Dans un premier stade, le chlore serait adsorbé à la surface de l'oxyde, ce qui affaiblirait la liaison métal-oxygène et favoriserait la réduction dans un deuxième stade, de l'oxyde par le carbone, en oxyde inférieur ou en métal. La chloration proprement dite interviendrait dans un troisième stade par le chlore adsorbé.

Ce mécanisme est proposé pour l'action du chlore sur l'oxyde d'étain SnO_2 , cependant, les auteurs admettent sa généralisation à d'autres oxydes (GeO_2 par exemple) et à tout autre agent chlorurant comme le phosgène, les mélanges de chlore et de monoxyde de carbone ou le chlore en présence d'autres réducteurs.

Après avoir résumé brièvement ces deux articles de synthèse, il nous paraît intéressant de signaler un mécanisme, d'un autre type, proposé par HEUBEL (4), qui a étudié l'action du chlore sur l'oxyde de fer III en présence de charbon végétal.

Pour lui, le chlore est d'abord activé par adsorption, sur le charbon cette fois, il attaque ensuite l'oxyde, puis enfin l'oxygène formé réagit avec le carbone, ce qui déplace l'équilibre dans le sens de la formation des chlorures. Selon le mécanisme, c'est l'activation du chlore par adsorption sur le charbon qui expliquerait que la réaction ait lieu à basse température.

HEUBEL montre d'ailleurs que la vitesse de la réaction croît avec le pouvoir adsorbant du charbon utilisé. Cependant, dans cette optique, l'auteur est obligé d'admettre que l'oxygène formé est de l'oxygène "actif" pour expliquer que la vitesse d'oxydation du carbone soit aussi grande aux températures considérées.

Ce bref rappel montre combien les opinions des chercheurs sont partagées. Cependant, il faut remarquer que les réactions étudiées ne sont pas les mêmes selon les auteurs et on peut se demander alors s'il est possible de donner un mécanisme général des réactions d'OERSTED, valable quel que soit l'oxyde.

Quoi qu'il en soit, les mécanismes proposés appellent quelques remarques. Tout d'abord, ils sont fréquemment incomplets en ce sens que certaines étapes ne constituent pas à coup sûr des étapes élémentaires en raison, par exemple, de leur molécularité élevée. De même, quand un auteur fait jouer un rôle particulier au phosgène, il ne précise pas les modalités : intervient-il sous forme moléculaire ou par l'intermédiaire de radicaux qui en dérivent comme :



Considérons également le schéma réactionnel proposé par HEUBEL, il serait nécessaire de préciser ce qu'il y a lieu d'entendre par chlore ou oxygène "actif", la nature de l'adsorption - s'agit-il d'adsorption chimique ou physique - et la nature des centres responsables de l'activation.

Enfin, il semble impossible de ne pas tenir compte de la nature du charbon et de ne considérer que le carbone. Les faits suivants convaincront certainement.

3°/ - Influence de la nature du charbon dans ce genre de réactions :

HEUBEL (4) montre que la nature du charbon ou que certains traitements subis par le charbon influent sur la cinétique de la réaction.

En effet, la vitesse de réaction entre le chlore et l'oxyde de fer (III) est comme 1, 18 et 50 respectivement lorsque l'on passe du graphite au charbon végétal calciné à 1800°C puis au charbon végétal calciné 1000°C.

Plus récemment, en 1965, un groupe de chercheurs japonais SAEKI, MATSUSAKI, MATSUSHIMA (5), a montré qu'il était possible d'obtenir MoO_2Cl_2 , MoOCl_4 et MoCl_5 en faisant réagir du chlore gazeux sur du trioxyde de molybdène mélangé avec un charbon actif, alors que RUFF et EISNER (6), au début de ce siècle, faisant la même expérience mais avec du graphite, n'obtenaient que MoO_2Cl_2 .

De la même façon, en 1970, M. CAMELOT et C. MORPAIN (7) signalaient que l'action du brome, cette fois, sur le trioxyde de molybdène en présence du graphite conduit à l'obtention de MoO_2Br_2 alors qu'en présence de charbon actif il se forme aussi MoOBr_3 en proportion équivalente.

Il nous a semblé que ces faits sont assez significatifs et qu'il est évident que la nature du charbon employé a une influence déterminante sur le comportement des réactifs, donc qu'il est impossible à priori, de négliger cette nature et de considérer tous les charbons comme du carbone, dans l'élaboration des mécanismes.

De plus, il semble d'après les travaux des chercheurs japonais (5), que non seulement la nature du charbon intervienne, mais aussi la quantité de charbon présente par rapport à l'oxyde : ils ont constaté en effet, que cette proportion du charbon dans le charbon peut elle aussi changer la nature des produits formés.

A la lumière de ce que nous venons d'exposer, il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude des réactions du chlore avec les oxydes de molybdène MoO_2 et MoO_3 mélangés à divers charbone, comme suite de l'étude de CAMELOT et MORPAIN sur l'obtention des oxybromures MoO_2Br_2 et MoOBr_3 . Nous nous proposons, sinon d'élaborer un schéma réactionnel, tout au moins de rechercher les raisons de l'influence de la nature du charbon dans ce type de réactions.

—*—*—*—*—*—

II - ACTION DU CHLORE SUR MoO_2 ou MoO_3 MISE EN EVIDENCE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE DES CHARBONS

Dans le présent chapitre, nous montrerons l'influence de la nature de la substance carbonée dans les réactions faisant intervenir le chlore, MoO_2 ou MoO_3 . Enfin, les essais effectués nous permettront de comparer le comportement des deux oxydes.

Dans ce but, il nous a semblé suffisant de faire des essais en ne tirant du milieu réactionnel que des renseignements sur la nature des produits et sur la température initiale de leur formation. Ces essais seront donc essentiellement qualitatifs, en ce sens que l'on ne s'attachera pas à déterminer, ni les quantités relatives des produits, ni les vitesses de réaction.

1° - Appareillage :

Les essais consistaient donc à faire agir un courant de chlore sur MoO_2 ou sur MoO_3 seuls ou mélangés à divers charbons et portés à des températures pouvant aller, le cas échéant, jusqu'à 1000°C . Les oxychlorures formés se déposaient après sublimation, on repérait leur température initiale de formation au moyen d'un thermocouple placé très près du mélange réactionnel et on analysait les produits formés par radiocristallographie.

Marche d'une manipulation : (voir figure I) :

Première phase : Elimination des gaz du charbon :

Nous avons constaté que certains charbons laissaient dégager, par chauffage, une masse importante de gaz, dont principalement de la vapeur d'eau. Il était donc nécessaire d'éliminer ceux-ci afin d'éviter qu'ils interfèrent, soit avec les réactifs, soit avec les produits. Le mélange oxyde - charbon était donc introduit par le tube latéral (T) que l'on scellait. Ensuite, on faisait circuler dans le montage un courant d'azote, pendant environ 4 jours. Cette opération permettait d'éliminer au moins partiellement les gaz adsorbés physiquement sur le charbon. En fait, ces gaz étaient essentiellement de l'eau - nous l'avons dit plus haut - c'est pourquoi nous placions dans un tube soudé au tube (T) une certaine quantité de P_4O_{10} afin de faciliter ce que l'on pourrait appeler une déshydratation du charbon. Le charbon ainsi traité sera d'ailleurs appelé par la suite "charbon déshydraté".

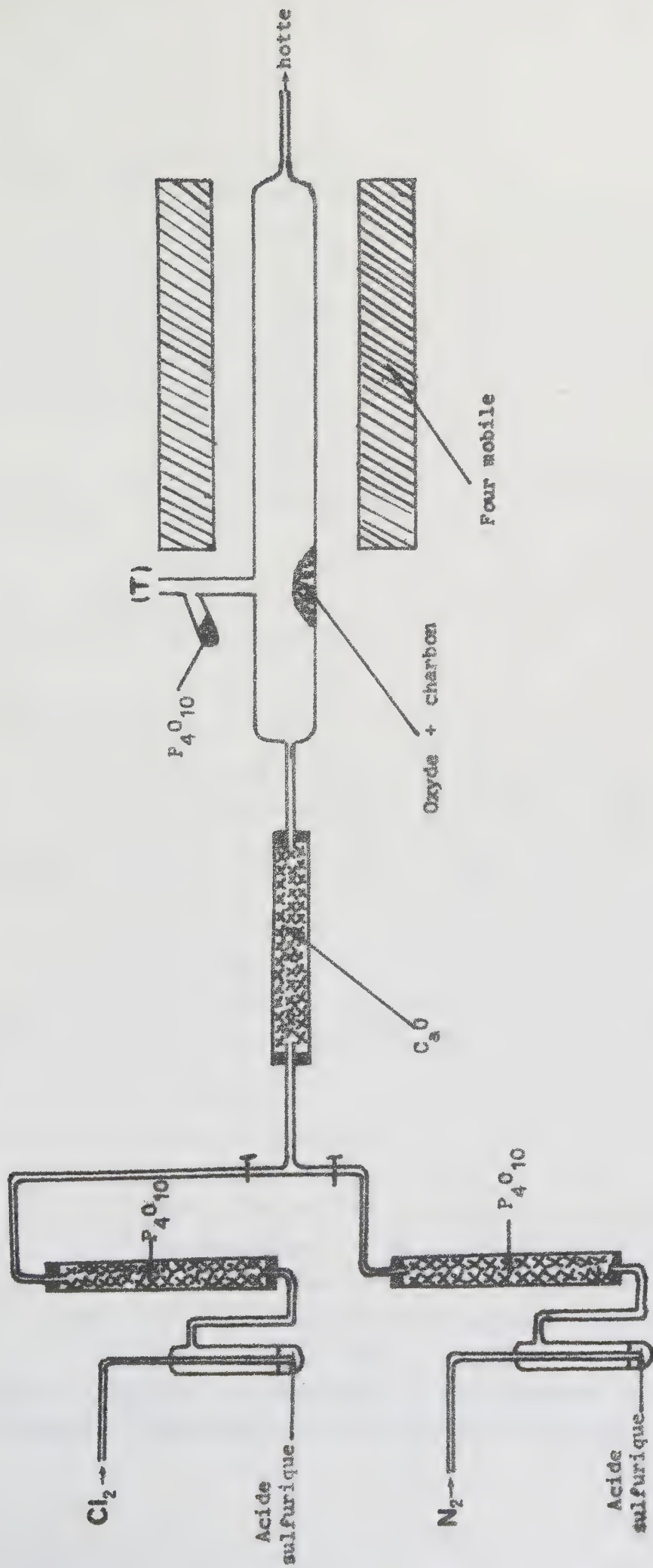


fig: I

Deuxième phase : chloruration

Après avoir coupé le débit d'azote, on ouvrait celui de chlore et on chauffait le mélange solide à l'aide du four qui pouvait coulisser le long du tube à réaction. (Le tube (T) était en effet éliminé en scellant juste à la base). Lorsque la réaction débutait, l'oxychlorure formé venait se solidifier sur la partie froide du tube à réaction, à la sortie du four. On repérait alors la température de début de formation à l'aide du thermocouple placé le plus près possible du mélange réactionnel.

Si au cours de la réaction il se formait différents produits, on essayait de les séparer au maximum par sublimation en déplaçant le four horizontalement.

Signalons que le chlore était purifié par passage dans une colonne à P_4O_{10} (élimination des traces d'eau) et dans une colonne à chaux vive (élimination du chlorure d'hydrogène).

Troisième phase : récupération des produits

La réaction terminée, on laissait refroidir le four, tout en faisant passer un courant d'azote à la place d'un courant de chlore. Les produits étaient récupérés sous atmosphère d'azote, en scellant le tube à réaction. Les oxychlorures étant tous plus ou moins hydrolysables, nous étions obligés de faire les prises d'échantillons pour analyse, sous boîtes à gants, en atmosphère sèche.

2° - Produits employés :

Pour faire cette étude, il nous a paru très important de choisir les échantillons de charbons parmi des types bien distincts. Nous avons retenu :

- . un graphite,
- . un noir de carbone,
- . un charbon actif.

Le graphite retenu est du graphite Carlo Erba à 99 %.

Le noir de carbone est du sphéron 6, charbon particulièrement bien étudié par les spécialistes ; l'échantillon dont nous disposons nous a été fourni par le personnel du Centre de Recherches sur la physico-chimie des Surfaces Solides.

Quant au charbon actif, il s'agit d'un échantillon que nous avons eu l'occasion d'utiliser au laboratoire au cours d'autres essais, un charbon actif B. D. H. dénommé : "Activated charcoal powder for decolorising purposes".

Bien sûr, le choix des échantillons parmi ces trois catégories est purement arbitraire, mais il ne saurait en être autrement : il existe des variétés fondamentalement différentes à l'intérieur de chacune de ces catégories, nous aurons l'occasion d'y revenir dans notre second chapitre. Aussi éviterons-nous soigneusement par la suite de généraliser nos résultats à l'ensemble des charbons appartenant à l'une de ces trois catégories, surtout les deux dernières.

Comme oxydes de molybdène, nous avons utilisé :

- le dioxyde de molybdène, Alfa Inorganics,
- le trioxyde de molybdène R. P. Riedel De Haën.

Quant au chlore, il s'agissait du produit en tube métallique livré par la Société Gasechim, produit que nous purifions comme cela sera indiqué plus loin.

3°/ - Expériences et résultats :

Les travaux des chercheurs japonais (5) ayant démontré que la nature des produits formés au cours des chlorurations pouvait varier aussi suivant le débit de chlore et le taux de charbon dans le mélange, nous avons fixé ces 2 paramètres dans nos expériences (sauf indications contraires) : $200 \text{ cm}^3/\text{mn}$ pour le débit de chlore et 4 pour le rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{C}}$ (environ $\frac{1}{100}$ mole d'oxyde pour $\frac{4}{100}$ de mole de charbon). On faisait varier la température linéairement ($300^\circ\text{C}/\text{h}$) de $20 - 25^\circ\text{C}$ à 1000°C .

Nous avons fait figurer, dans les deux tableaux suivants, les résultats obtenus respectivement avec le dioxyde MoO_2 et le trioxyde MoO_3 . Nous avons reporté dans les deux dernières colonnes les températures initiales de formation des oxychlorures MoO_2Cl_2 et MoOCl_4 : nous n'avons jamais pu caractériser, de façon certaine, le pentachlorure MoCl_5 observé par les chercheurs japonais (5).

Les oxychlorures sont gazeux à la température de leur formation et se déposent sur les parois du tube laboratoire sous forme de cristaux blanchâtres ou jaune pâle pour le premier et vert foncé pour le second. Ils sont facilement discernables dans la phase gazeuse qui est incolore en présence de MoO_2Cl_2 seul, mais qui se colore en rouge brun quand MoOCl_4 apparaît. Il en résulte que les températures initiales de formation sont définies généralement avec une précision convenable, disons à $\pm 5^\circ\text{C}$ près. C'est toujours le cas pour MoO_2Cl_2 qui se forme en cristaux abondants dès le début de réaction. C'est aussi le cas de MoOCl_4 lorsqu'il est obtenu avec le charbon actif BDH (4ème ligne des tableaux ci-après) :

sa présence se traduit alors par l'apparition soudaine - on pourrait dire brutale - d'une "phase gazeuse rousse", puis de cristaux verts. Par contre, lorsqu'on emploie le sphéron 6, cet oxychlorure apparaît très progressivement, par exemple avec MoO_2 , à partir de 350°C . On le décèle alors par le fait que le dioxydichlorure jaunâtre, déposé préalablement, prend petit à petit une teinte plus foncée. Mais alors, il faut atteindre environ 500°C , toujours avec MoO_2 , pour avoir un rendement en MoOCl_4 comparable, mais sans doute encore nettement inférieur, au rendement obtenu dès 230°C en présence du charbon actif.

Quoi qu'il en soit, la détermination des températures initiales de formation des oxychlorures constitue un moyen commode et précis pour caractériser la réactivité d'un mélange d'oxyde et de charbon, surtout que cette indication peut être doublée d'une estimation du rendement initial comme nous venons de le voir.

- a - MoO_2

Oxyde	Charbon	Températures initiales de formation	
		MoO_2Cl_2	MoOCl_4
MoO_2	O	190°C	600°C
MoO_2	Graphite Carlo Erba pur à 99 %	190°C	600°C
MoO_2	sphéron 6	190°C	$350^\circ < T < 550^\circ$
MoO_2	Charbon actif BDH déshydraté	190°C	230°C

D'après ces résultats, il semble que le graphite, substance carbonée qui se rapproche le plus du carbone pur, ne joue aucun rôle particulier dans la réaction faisant intervenir MoO_2 . Par contre, le charbon actif permet la formation de MoOCl_4 dès 230°C , ce qui est remarquable puisqu'il abaisse la température de début de formation de 370°C . A remarquer également la position intermédiaire du noir de carbone employé, vis à vis de la formation de MoOCl_4 , puisqu'il rend celle-ci possible vers 350°C , mais avec un faible rendement. Nous ferons des constatations analogues lors de la chloruration du trioxyde.

- b - MoO_3

Oxyde	Charbon	Températures initiales de formation	
		MoO_2Cl_2	MoOCl_4
MoO_3	O	530°C	(non observé)
MoO_3	Graphite Carlo Erba pur à 99 %	350°C	600°C
MoO_3	sphéron 6	200°C	410°C
MoO_3	Charbon actif BDH déshydraté	180°C	300°C

Remarquons dès à présent que pour cet oxyde MoO_3 , l'action du chlore seul permet uniquement la formation de MoO_2Cl_2 , du moins jusqu'à 800°C. Effectivement, nous n'avons pas pu continuer la réaction au-delà de cette température, car MoO_3 sublime dès 700 - 750°C. Par contre, avec le mélange MoO_3 + graphite, non seulement la température de formation de MoO_2Cl_2 est abaissée, mais il y a aussi apparition de MoOCl_4 à 600°C. Cependant, si l'on ne peut pas contester le rôle du graphite dans l'obtention de MoO_2Cl_2 , il semble qu'en ce qui concerne MoOCl_4 , tout se passe comme si on avait fait réagir le chlore sur MoO_2 seul ou en présence du graphite lui-même puisque la température de début de formation est la même dans tous ces cas : 600°C. Cela est logique puisqu'à cette température, MoO_3 est déjà réduit en MoO_2 par le carbone ; d'après HEGEDUS et NEUGEBAUER (8), la température de début de réduction est 475°C, et nous-mêmes avons vérifié qu'à 500°C la réduction est totale et la formation de MoOCl_4 se déroule donc, en présence de graphite, en deux temps :

- premier temps : réduction du trioxyde,
- deuxième temps : chloruration du dioxyde.

Le graphite ne joue aucun rôle dans la réaction de chloruration proprement dite.

Par contre, on doit remarquer, ici encore, les propriétés particulières du charbon actif BDH : il permet l'obtention de MoO_2Cl_2 dès 180°C et celle de MoOCl_4 dès 300°C et notons encore la position intermédiaire du sphéron 6.

4°/ - Discussion des résultats :

Les résultats précédents prouvent une fois de plus qu'il est impossible de négliger la nature des charbons dans ce genre de réaction et, afin de faire mieux apparaître l'importance de ce facteur, mais aussi pour permettre une meilleure analyse des résultats obtenus, nous avons imaginé de les regrouper dans deux graphiques.

Ces deux graphiques (figure II) représentent la température de début de formation, soit de MoO_2Cl_2 , soit de MoOCl_4 en fonction de la nature de la phase réactionnelle solide.

A partir de ces représentations, nous pourrions faire les remarques suivantes :

a) - En ce qui concerne la formation de MoO_2Cl_2 , on s'aperçoit :

α) qu'il apparaît quelle que soit la nature de la phase réactionnelle solide, avec ou sans charbon,

β) qu'il se forme, à partir de MoO_2 , toujours à la même température, c'est-à-dire vers 200°C , et ceci quel que soit le charbon employé. Donc le charbon n'intervient pas dans la formation de ce produit à partir de MoO_2 , non seulement en tant que réactif, et c'est logique puisque MoO_2Cl_2 provient d'une réaction d'addition pure et simple entre MoO_2 et Cl_2 , mais également en tant que catalyseur ; nous croyons pouvoir l'affirmer, bien que n'ayant pas effectué de mesures cinétiques, nous basant sur la température initiale de réaction d'une part et sur une estimation du rendement d'autre part,

γ) que sa température de début de formation est pratiquement la même si on part de MoO_2 seul ou mélangé à des charbons ou si on part de MoO_3 mélangé au charbon actif ou au sphéron 6.

La deuxième remarque semblerait en contradiction avec la théorie de HEUBEL (4) qui considère que la température de début de réaction est abaissée dans les réactions d'OERSTED parce que le chlore est activé, donc plus réactif par adsorption sur le charbon, alors que notre remarque conduit à exclure l'hypothèse d'un rôle catalytique des charbons.

La troisième remarque, par contre, tend à étayer l'hypothèse des chercheurs polonais (2) qui disent qu'il y a réduction de l'oxyde par le carbone avant la chloruration. Cette réduction étant facilitée par le fait que le chlore affaiblit les liaisons métal-oxygène.

T °C

fig : II



500

300

100

 MoO_2 $\text{MoO}_2 + \text{C}_g$ $\text{MoO}_2 + \text{C}_a$ $\text{MoO}_3 + \text{C}_a$ $\text{MoO}_3 + \text{S}_6$ $\text{MoO}_3 + \text{C}_g$ MoO_3

T °C

 C_a = charbon acti. C_g = graphite S_6 = sphéron 6

500

300

100

 MoO_2 $\text{MoO}_2 + \text{C}_g$ $\text{MoO}_2 + \text{C}_a$ $\text{MoO}_3 + \text{C}_a$ $\text{MoO}_3 + \text{S}_6$ $\text{MoO}_3 + \text{C}_g$

Cependant, s'il est vrai qu'il y a d'abord réduction avant chloruration, il n'en est pas moins vrai que cette réduction n'est pas seulement facilitée par adsorption de chlore sur l'oxyde. Car, dans ce cas, quelle que soit la nature du charbon, la température de début de formation de MoO_2Cl_2 devrait être la même. Or, d'après ces résultats, on s'aperçoit qu'avec le graphite, cette température est élevée d'environ 150°C par rapport aux autres charbons.

Donc, ceci tend à prouver une fois de plus qu'on ne peut pas négliger la nature des charbons.

b) - En ce qui concerne la formation de MoOCl_4 , on remarque d'abord, contrairement à MoO_2Cl_2 , qu'il n'apparaît pas dans tous les cas : on ne l'obtient pas avec MoO_3 seul, la présence de carbone est nécessaire.

Donc, d'après ces expériences, MoOCl_4 ne semble s'obtenir que de deux façons :

- . soit à partir de MoO_2 (ou $\text{MoO}_3 + \text{C}$) à 600°C et, dans ce cas, le carbone ne joue pas un rôle fondamental dans la réaction d'obtention de l'oxychlorure proprement dite, nous l'avons vu,
- . soit à partir de MoO_2 ou MoO_3 mais mélangé au charbon actif BDH ou au sphéron 6.

Mais, remarquons alors :

α) que seul le charbon actif BDH permet son apparition entre $230^\circ - 300^\circ\text{C}$, selon l'oxyde : MoOCl_4 semble donc être, dans ce domaine de températures, un produit de réaction caractéristique du charbon actif.

β) qu'il apparaît toujours après la formation de MoO_2Cl_2 : on peut se demander alors si la formation de MoOCl_4 ne provient pas, à ces températures tout au moins, de la réaction du chlore, non pas directement sur l'oxyde, mais sur MoO_2Cl_2 et si cette réaction n'aurait pas lieu exclusivement en présence de charbon actif.

Nous nous sommes proposés de vérifier cette double hypothèse par un travail qui fera l'objet du paragraphe suivant.

III - ACTION DU CHLORE SUR MoO_2Cl_2 EN PRESENCE DE DIVERS CHARBONS

Afin de vérifier la formation de MoOCl_4 à partir de MoO_2Cl_2 et de détecter la température initiale de réaction, nous avons imaginé un appareillage permettant de faire passer un mélange de chlore et de cet oxychlorure gazeux sur un charbon donné porté à des températures variables. En raison de l'instabilité de MoO_2Cl_2 à l'air atmosphérique - il est hydrolysé très rapidement par la vapeur d'eau - nous avons conçu l'appareil de telle sorte qu'on puisse réaliser la synthèse de MoO_2Cl_2 directement.

Nous décrirons d'abord l'appareillage, puis la mise en oeuvre d'une expérience, enfin nous donnerons les résultats et les conclusions que nous en tirons.

1°/ - Appareillage :

Du fait que ces essais se divisent en deux étapes : synthèse de MoO_2Cl_2 et formation de MoOCl_4 par passage de MoO_2Cl_2 et Cl_2 sur le charbon, l'appareillage comporte deux parties essentielles :

- . la première, représentée à l'intérieur du four noté (A) sur le schéma figure III, où se fait la synthèse MoO_2Cl_2 par action du chlore sur MoO_2 chauffé à 190°C ,

- . la deuxième est le tube à réaction proprement dit : elle est représentée dans le schéma à l'intérieur du four noté (B). C'est dans cette partie que se trouve, entre 2 tampons de laine de verre, le charbon, et qu'a lieu la transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 .

2°/ - Mise en oeuvre :

Une étape préalable à la manipulation consistait bien sûr, après avoir placé l'oxyde et le charbon aux endroits adéquats, à chasser l'air du montage. Dans ce but, on faisait passer un courant d'hélium pendant environ 2 heures.

Ce courant d'hélium permettait en même temps de dégazer partiellement les charbons, à une température T fixée arbitrairement, par réglage du four B. Ce dégazage se faisait pendant 24 heures.

Pour réaliser l'expérience proprement dite, il suffisait de couper le débit d'hélium et d'ouvrir celui de chlore.

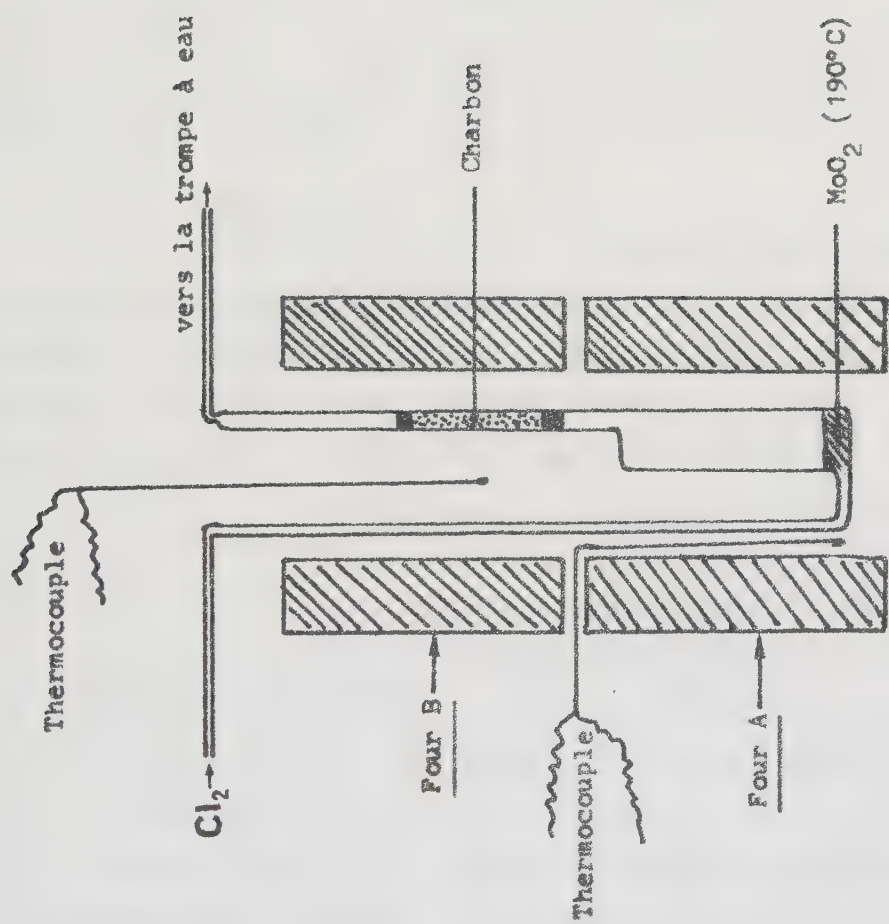


fig : III

Le chlore purifié, par passage sur P_4O_{10} et CaO , réagissait sur MoO_2 chauffé à l'aide du four (A) à $190^\circ C$ pour donner MoO_2Cl_2 . Cet oxychlorure et le chlore restant passaient ensuite sur le charbon, toujours chauffé au début de l'expérience à $150^\circ C$, température largement suffisante pour maintenir MoO_2Cl_2 gazeux.

Ensuite, on faisait monter le four (B) en température, de façon linéaire ($300^\circ/h$). Un thermocouple plongeant le plus près possible du charbon nous donnait la température de formation de $MoOCl_4$ lorsqu'on apercevait à la sortie du four (B) "la phase gazeuse rousse" caractéristique et les cristaux verts-noirs venant se déposer un peu plus haut sur la partie froide du tube.

3°/ - Résultats :

Bien qu'au cours des essais préliminaires décrits dans les paragraphes précédents, nous ayons obtenu $MoOCl_4$ aux environs de $250 - 300^\circ C$, exclusivement en présence de charbon activé, nous avons essayé dans ce genre d'expériences tous les charbons utilisés jusqu'ici : à savoir, le graphite Carlo Erba, le sphéron 6 et bien sûr le charbon actif BDH.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Nature du charbon :	Température initiale de formation de $MoOCl_4$
Graphite (2 g) :	$240^\circ C$ - très faible quantité de $MoOCl_4$
Graphite (0,4 g) :	$300^\circ C$ - très faible quantité de $MoOCl_4$
Sphéron 6 (2 g) :	$240^\circ C$ - très faible quantité de $MoOCl_4$
Charbon actif (0,2g) dégazé à $150^\circ C$:	$190^\circ C$ - réaction abondante

Ces résultats prouvent donc que $MoOCl_4$ peut s'obtenir à partir de dioxydichlorure, de chlore et de carbone, et pas uniquement sous forme de charbon actif comme nous le supposions.

Cependant, le charbon actif se différencie très nettement des autres charbons : en effet, si, dans les conditions expérimentales retenues, la transformation n'était jamais totale, elle était de très loin beaucoup plus importante dans le cas du charbon actif. Ceci se voyait très nettement à la teinte rousse foncée de la phase gazeuse due à la présence de MoOCl_4 en forte proportion.

Des expériences quantitatives, qui seront décrites dans le chapitre suivant, ont d'ailleurs confirmé ces observations.

Notons de plus que, non seulement le "rendement" est plus important, mais l'essai se fait aussi à température beaucoup plus basse et avec une quantité de charbon nettement inférieure à celle des autres substances carbonées employées.

Or, pour ce genre d'essais, la quantité de charbon est très importante car elle peut modifier sensiblement la quantité de MoOCl_4 formé, en augmentant le temps de contact entre les différents réactifs. Ces possibilités de diffusion plus ou moins importantes de MoO_2Cl_2 et de Cl_2 à travers la substance carbonée sont certainement l'explication du fait que, lors des essais faisant intervenir directement les oxydes, nous n'avons pas décelé la formation de MoOCl_4 avant 600°C avec le graphite et 410°C avec le sphéron 6, bien que MoO_2Cl_2 se forme déjà à ces températures.

Cependant, il faut rappeler que dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire à partir des oxydes, le charbon actif permet la formation de MoOCl_4 .

4°/ - Conclusion :

En conclusion de ces essais, on peut affirmer que le rôle du charbon actif dans la formation de MoOCl_4 paraît déterminant. On peut se demander alors quelle est la propriété spécifique de ce charbon lui permettant de jouer ce rôle. Pour obtenir quelques éléments de réponse à cette question, nous avons recherché qualitativement si un traitement convenable n'était pas susceptible de détruire ou de modifier cette propriété. Cette partie du travail fera l'objet du paragraphe suivant.

-*-**--*-

IV - QUELQUES TRAITEMENTS DU CHARBON ACTIF ET LEURS CONSEQUENCES

Les essais exposés dans ce paragraphe consistent à traiter le charbon actif BDH de différentes façons et à l'"essayer" ainsi traité dans les réactions qui nous intéressent : à savoir, l'action du chlore sur MoO_3 ou MoO_2 mais aussi sur MoO_2Cl_2 .

Ces essais sont destinés bien sûr à trouver le genre de traitements capables de modifier les propriétés du charbon dans les réactions étudiées, mais ils sont faits également dans un but plus lointain : celui de nous guider pour une étude ultérieure du charbon car il est évident que celle-ci s'impose dès lors que l'on veut étudier son intervention dans les mécanismes de ces réactions.

Ces traitements seront en fait des dégazages sous vide ou sous atmosphère de gaz inerte, puisque, d'après PURI (9) et DONNET (10), c'est un des moyens de modifier les états de surface des charbons : il existe en effet des éléments, autres que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène essentiellement, liés chimiquement aux atomes de carbone superficiels, formant ce que les spécialistes appellent des "fonctions superficielles" ou des "complexes de surface" susceptibles de se désorber par chauffage sous vide par exemple.

Ces essais, préliminaires à une étude plus approfondie, sont essentiellement qualitatifs, c'est-à-dire que nous n'avons pas cherché à préciser les conséquences directes des traitements, ni sur les états de surface, ni sur la structure du charbon ; nous nous sommes bornés à constater leurs conséquences indirectes sur le déroulement des réactions de chloration effectuées en présence du charbon traité. Et là encore, nous nous sommes contentés de noter la température initiale de réaction en estimant au besoin le rendement, sans chercher à le chiffrer.

Nous décrirons d'abord l'appareillage utilisé, la marche d'une expérience, mais seulement en ce qui concerne les réactions faisant intervenir directement les oxydes, car pour ce qui est de la formation de MoOCl_4 à partir de MoO_2Cl_2 , ceci a déjà été fait dans le paragraphe précédent.

Enfin, nous donnerons l'ensemble des résultats obtenus et les conclusions que nous en tirons.

1°/ - Appareillage :

Nous nous proposons donc de dégazer, sous vide, le charbon actif, de le mélanger ensuite à un oxyde, puis de faire agir le chlore sur le mélange porté à une température convenable et cela sans que le charbon soit en contact avec l'air ambiant ou tout autre gaz autre que le chlore. Le montage devrait donc nous permettre :

- . de maintenir une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-4} mmHg dans le tube de dégazage afin d'éliminer le plus d'impuretés possibles, et ne pas en introduire d'autres,
- . de dégazer le charbon seul sans qu'il soit en contact avec l'oxyde, afin d'éviter éventuellement une réaction (réduction par exemple) à certaines températures,
- . de mélanger l'oxyde avec le charbon, sans "casser" le vide,
- . d'envoyer le chlore au moment voulu sans introduire d'autres gaz susceptibles de jouer un rôle dans une réaction éventuelle,
- . d'avoir un débit de chlore reproductible.

Pour ce faire, on a imaginé le montage représenté figure IV, il comporte essentiellement :

- un système de purification du chlore,
- une partie réservée au stockage de cet élément : c'est le "barboteur" (A) (ou condenseur),
- enfin le tube à réaction : c'est essentiellement la partie plongée dans le four mobile.

2°/ - Mise en oeuvre :

On distingue trois phases essentielles dans le déroulement d'un essai :

- . le stockage du chlore,
- . le dégazage du charbon,
- . la réaction proprement dite.

a - Stockage du chlore :

En fait, nous stockions le chlore, non pas pour avoir cette substance en quantité suffisante pour effectuer la réaction, mais seulement pour obtenir dans le montage, au moment voulu, une pression voisine de la pression atmosphérique. Ceci dans le but de nous permettre de raccorder, au début de la réaction proprement dite, directement le reste du montage à la bouteille de chlore et d'éviter ainsi les surpressions ou les dépressions néfastes.

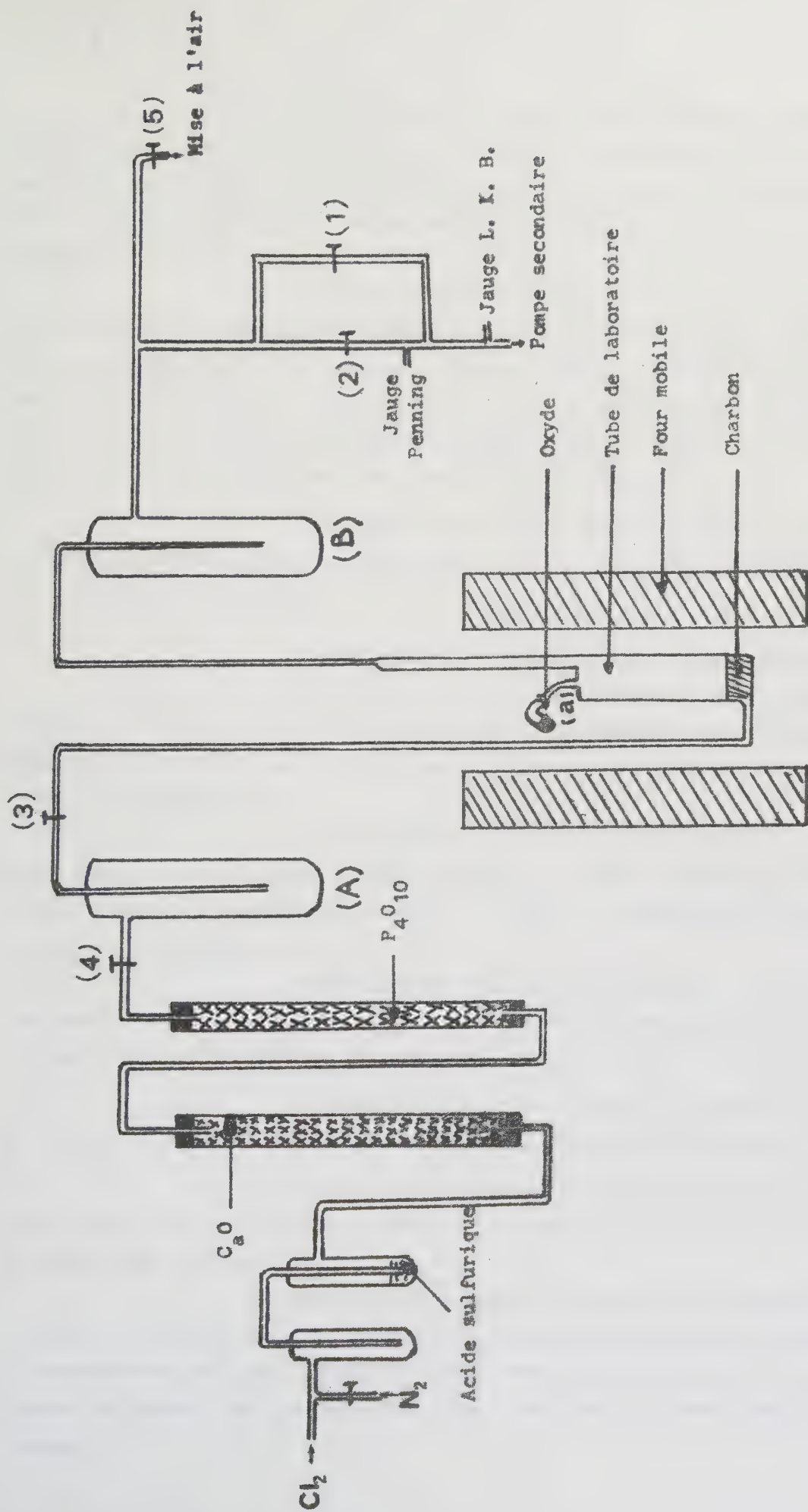


fig: IV

Pour stocker le chlore, nous faisons d'abord un vide primaire dans la partie du montage limitée par les robinets (4) et (5). Ensuite, nous faisons de petites rentrées progressives de chlore en ouvrant par à coups le robinet (4), après avoir fermé les robinets (1) et (2), isolant le groupe de pompage.

Dès que le montage était rempli de chlore, on ouvrait le robinet (5) et on laissait passer le chlore pendant encore environ 4 h, afin de bien chasser tout l'air restant. Puis on coupait le débit de chlore à la bouteille et on fermait les robinets (4) et (5). Le chlore avait donc dans le montage une pression voisine de la pression atmosphérique. Il était alors piégé dans le barboteur (A) à l'aide d'un Dewar rempli d'azote liquide.

Dès que tout le chlore était solidifié, on fermait le robinet (3) et nous faisons une rentrée d'air. Ceci afin de pouvoir mettre en place l'oxyde et le charbon.

β) - Dégazage du charbon actif et chloruration éventuelle

Le charbon actif était introduit par l'ouverture (a) inclinée à 45° par rapport à la verticale et terminée par un rûdage femelle. Ensuite on refermait cette entrée par un tube coudé à rûdage mâle contenant l'oxyde de molybdène.

Ce dispositif nous permettait de dégazer le charbon sans qu'il soit en contact avec l'oxyde. De plus, il nous permettait au moment voulu de faire tomber l'oxyde sans "casser" le vide. Il suffisait pour cela de tourner de 180° le tube coudé.

Pour faire le vide dans le montage, on utilisait d'abord une pompe primaire que l'on faisait correspondre au montage à l'aide du robinet (1) qui était en série avec un tube capillaire de 1 mm² de section.

Ce capillaire servait à limiter le débit de la pompe et de ce fait à empêcher le charbon de remonter dans les tubulures de l'appareil.

Lorsque l'on atteignait une pression de 10⁻³ mmHg, valeur qu'on lisait sur une jauge LKB, alors on ouvrait le robinet (2) qui permettait un débit plus important.

Vers 3,5 10⁻⁴ mmHg, on commençait à chauffer le charbon à l'aide du four mobile. Le chauffage se faisait linéairement (300°C/h) jusqu'à la température désirée T. Celle-ci étant atteinte, on dégazait le charbon ainsi pendant 24 heures. On atteignait un vide limite de 10⁻⁵ mmHg repéré sur une jauge Penning.

Le charbon ayant été dégazé ainsi pendant 24 heures, on laissait redescendre le four de la température T à la température ordinaire tout en continuant de faire le vide. Cette température étant atteinte, selon l'expérience, ou l'on commençait la réaction proprement dite, ou l'on chlorait le charbon.

Lorsqu'on chlorait le charbon, on procédait de la façon suivante :

- . On réchauffait le charbon jusqu'à 450°C, en montant linéairement en température et toujours sous vide.

- . A 450°C, on faisait passer le chlore pendant 6 heures sur le charbon. Cette température et ce temps étant indiqués par PURI et Coll. (9) comme conditions optimales.

- . Puis on commençait la réaction proprement dite, après avoir refroidi le four à la température ambiante.

γ) - Réaction proprement dite

Avant de faire la réaction, il fallait bien sûr mélanger l'oxyde et le charbon. Dans ce but, on faisait tomber l'oxyde comme cela est décrit précédemment, puis on le mélangeait intimement au charbon actif à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté enrobé de silice que nous ramenions à l'aide d'un aimant à l'extérieur du four afin qu'il ne chauffe pas pendant la réaction.

Nous signalons dès à présent que des essais ont montré que l'agitation magnétique, si elle était faite pendant au moins un quart d'heure, mélangeait aussi bien l'oxyde et le charbon que lorsque nous le faisions au pilon, donc qu'elle n'avait pas de conséquence sur la réaction.

Le mélange étant fait, nous éliminions les rôdages du tube coudé en scellant sous vide. Ceci afin que la graisse en réagissant avec le chlore n'apporte pas, au cours de la réaction, de "produits indésirables".

Enfin, on isolait le groupe de pompage en fermant les robinets (1) et (2) et on enlevait le piège à azote liquide après avoir ouvert le robinet (3).

Lorsque tout le chlore était à la température ambiante, sa pression était donc voisine de 1 atmosphère. On pouvait alors ouvrir les robinets (4) et (5) et faire passer du chlore avec un débit équivalent à celui des autres expériences précédemment décrites ; il est très important en effet de travailler avec le même débit car, d'après les travaux des chercheurs japonais (5), celui-ci peut influencer la nature des produits de réaction.

Le chauffage du mélange solide se faisait linéairement (300°/h).

Les renseignements que l'on tirait de la réaction étaient comme précédemment : la température de début de formation et la nature des produits que l'on précisait par analyse radiocristallographique ou par analyse chimique.

3°/ - Expériences et résultats :

Les résultats consignés dans les tableaux suivants ont été obtenus avec un débit de chlore d'environ 200 cm³/mn comme dans les expériences précédentes. Pour ce qui est des mélanges oxyde-charbon, le rapport $\frac{C}{MoO_3}$ est toujours de 4.

α) - MoO₂

Oxyde	: Traitements du : Charbon actif : BDH	: Température initiale de formation	
		: MoO ₂ Cl ₂	: MoOCl ₄
MoO ₂	: Déshydraté : (rappel)	: 190°C	: 230°C
MoO ₂	: Dégazé à 150°C	: 190°C	: 250°C
MoO ₂	: Dégazé à 1000°C	: 150°C	: 280°C
MoO ₂	: Dégazé à 1000°C : puis chloré : à 450°C	: 190°C	: 280°C

Pour ce qui est de cet oxyde, les traitement subis par le charbon ne modifient pas ses propriétés de façon spectaculaire dans les réactions de chloruration.

Mais on remarque tout de même :

. que la température de début de formation de MoOCl₄ est élevée de 30 - 40°C par rapport à la température de la réaction conduite avec le charbon "déshydraté",

. que la température d'apparition de MoO₂Cl₂ n'est affectée que dans le cas où le charbon est dégazé à 1000°C. Ce fait est d'autant plus inattendu que la température est abaissée, ce qui laisse sous entendre qu'un dégazage du charbon favoriserait cette réaction.

Enfin, il faut noter aussi que le rendement en MoOCl_4 à 280°C en présence de charbon dégazé à 1000° est beaucoup moins important dans ce cas que lorsqu'on emploie le charbon dégazé à la température ordinaire.

β) - MoO_3

Oxyde	: Traitement du : charbon actif BDH	: Température de début de formation	
		MoO_2Cl_2	MoOCl_4
MoO_3	: Déshydraté : (rappel)	: 180°C	: 300°C
MoO_3	: dégazé à 150°C	: $230 - 240^\circ\text{C}$	: 300°C
MoO_3	: dégazé à 150°C : puis : chloré à 450°C	: 250°C	: 300°C
MoO_3	: dégazé à 1000°C	: 300°C	: 310°C
MoO_3	: dégazé à 1000°C : puis : chloré à 450°C	: 320°C	: 350°C

Il ne semble pas, là encore, que les traitements subis par le charbon modifient de façon fondamentale la température de début de formation des différents produits de la réaction. Cependant, même si ces modifications semblent minimes en ce qui concerne la température, elles existent tout de même. De plus, et cela est très important, on a constaté que les rendements sont beaucoup plus faibles lorsque l'on emploie un charbon dégazé à 1000°C .

γ) - MoO_2Cl_2

De la même façon que précédemment, mais dans le montage déjà décrit dans le paragraphe III, nous avons "essayé" le charbon actif dégazé dans la réaction de transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 en présence du chlore. Les quantités de charbon brut utilisé sont de 0,2 g.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Produit de départ:	Traitement du charbon: actif BDH	Température initiale de formation de MoOCl_4
MoO_2Cl_2	dégazé à 150°C	190°C réaction abondante
MoO_2Cl_2	dégazé à 1000°C	280°C rendement très faible

Dans le cas de cette réaction, les résultats obtenus montrent très nettement que le dégazage du charbon à 1000°C lui fait perdre une bonne partie de ses propriétés. Ceci se remarque autant sur la température de début de formation que sur le rendement en MoOCl_4 .

4°/ - Discussion et conclusion :

Afin de permettre une meilleure analyse de l'ensemble des résultats qualitatifs obtenus en traitant le charbon, nous avons imaginé de les rassembler dans deux graphiques.

En "ordonnée" nous porterons la température de début de formation, soit de MoO_2Cl_2 (figure V), soit de MoOCl_4 (figure VI) et en "abscisse" nous avons classé ces mélanges réactionnels dans l'ordre arbitraire suivant :

- . oxyde + charbon "déshydraté" (rappel des essais initiaux),
- . oxyde + charbon dégazé à 150°C ,
- . oxyde + charbon dégazé à 150°C puis chloré,
- . oxyde + charbon dégazé à 1000°C ,
- . oxyde + charbon dégazé à 1000°C puis chloré.

Si on compare les résultats représentés ainsi avec ceux obtenus lors des essais effectués en présence du charbon actif dit déshydraté, c'est-à-dire dégazé partiellement à la température ordinaire en présence de $\text{P}_{40}\text{O}_{10}$, on peut faire les remarques suivantes :

1) D'une façon générale, le dégazage sous vide à 150°C ne semble pas modifier sensiblement les propriétés de ce charbon. On pouvait s'y attendre car ce type de dégazage n'atteint en fait pratiquement que les espèces adsorbées physiquement, c'est-à-dire liées au carbone par des forces de Van der Waals.

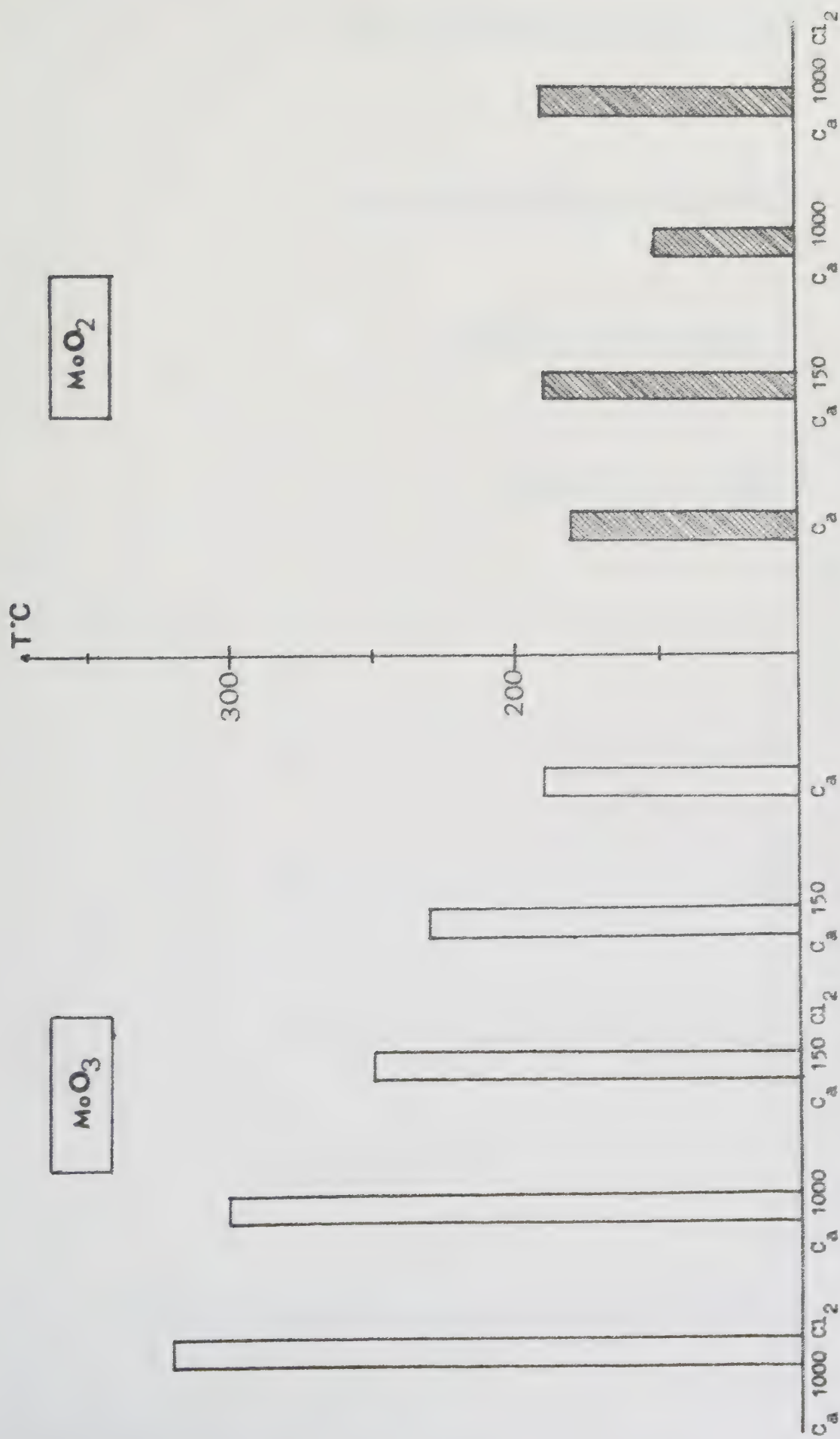


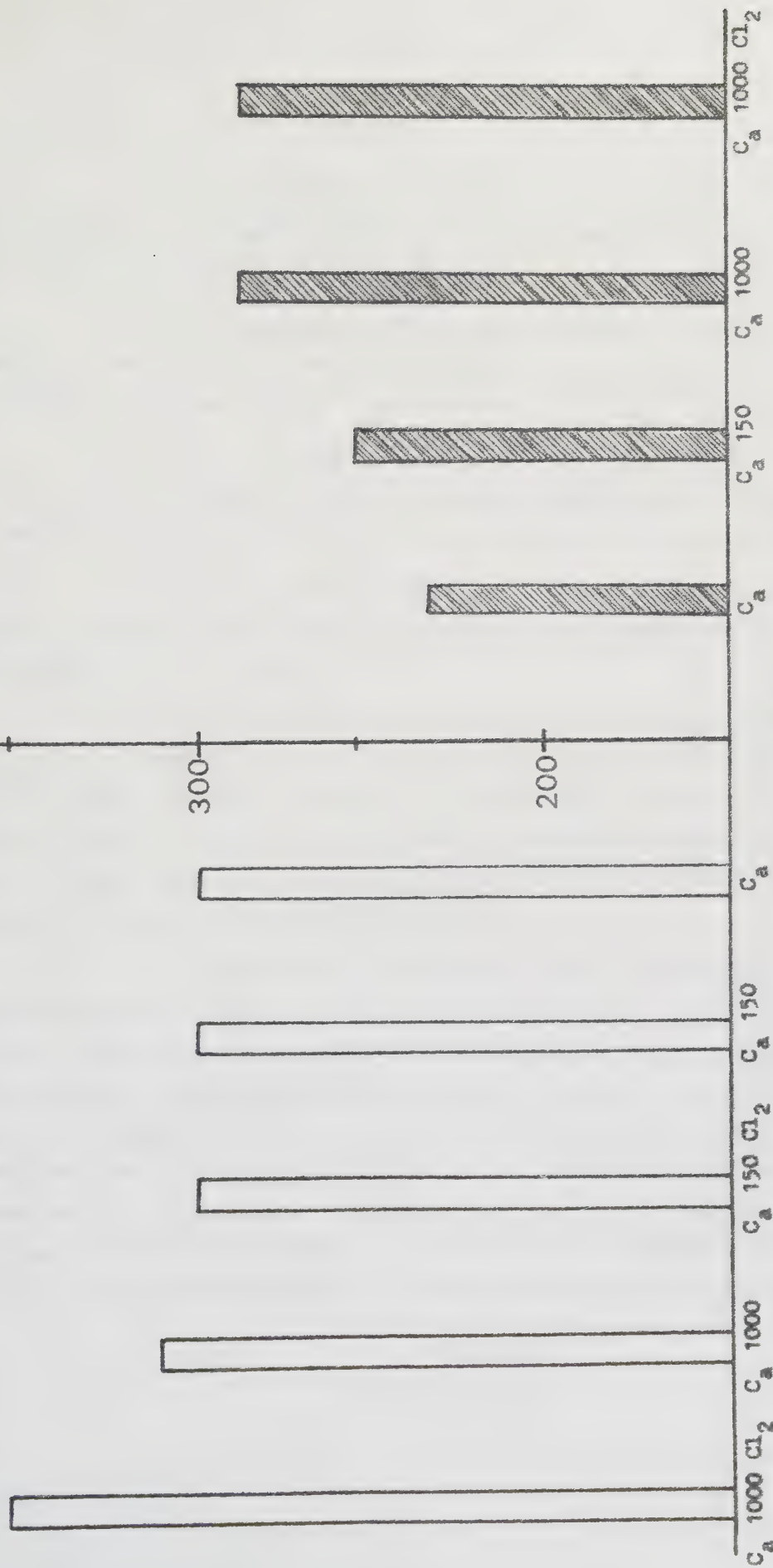
fig.V

TEMPERATURES DE FORMATION DE MoO_2Cl_2 EN FONCTION DE LA NATURE DU MELANGE REACTIONNEL

MoO₃

MoO₂

T °C



Ca 150 = charbon actif "déshydraté"
 Ca 150 Cl₂ = charbon actif dégazé à 150°C
 Ca 1000 = charbon actif dégazé à 1000°C
 Ca 1000 Cl₂ = charbon actif dégazé à 1000°C puis chloré

fig: VI : TEMPERATURES DE FORMATION DE MoOCl₄
 EN FONCTION DU MELANGE REACTIONNEL

2) La chloruration du charbon, telle qu'elle est faite ici, ne semble pas être déterminante, quelle que soit la température de dégazage du charbon et quelle que soit la réaction étudiée.

3) Par contre, le dégazage du charbon à 1000°C fait perdre au charbon une bonne partie de ses propriétés dans les réactions d'obtention des oxychlorures de molybdène. On peut le constater :

α) - à partir de MoO_3 et ceci quel que soit l'oxychlorure formé. On peut même remarquer en ce qui concerne MoO_2Cl_2 que sa température d'apparition est très proche de celle que l'on a observé avec le graphite.

β) - à partir de MoO_2 , mais seulement en ce qui concerne la formation de MoOCl_4 . Pour MoO_2Cl_2 , nous avons vu au contraire que le dégazage à 1000°C favorise plutôt cette réaction.

γ) - à partir de MoO_2Cl_2 et c'est certainement cette réaction qui met le plus nettement en évidence la perte des propriétés du charbon lorsque celui-ci est dégazé à 1000°C. En effet, non seulement la température de début de réaction est élevée, de près de 100°C, mais le rendement est aussi beaucoup moins important. Il est à remarquer aussi que la température de début de réaction est très proche de celle obtenue avec le graphite.

A ce stade, nous disposons donc d'un procédé simple, susceptible de modifier sensiblement le rôle du charbon actif : c'est en effet par dégazage à haute température que ce charbon perd en grande partie ses propriétés vis à vis des réactions de formation des oxychlorures puisque les températures initiales de réaction deviennent voisines de celles observées avec le graphite. Il nous restait donc à préciser les conséquences directes de ces traitements sur ce charbon lui-même. Mais, doré et déjà, nous pouvons confirmer que le rôle du charbon dans les réactions que nous avons étudiées ne se réduit pas à l'action de l'élément carbone et que toutes les caractéristiques du charbon employé doivent être prises en compte.

-*-*-*-*-

V - CONCLUSION GÉNÉRALE

Les résultats obtenus au cours de cette première partie de notre travail nous ont permis :

- d'une part, de mettre en évidence le rôle particulier d'un charbon actif dans les réactions de chloruration des oxydes MoO_2 ou MoO_3 ou de l'oxychlorure MoO_2Cl_2 ,

- d'autre part, de constater qu'un dégazage à haute température lui enlève en grande partie ses propriétés dans ces réactions.

Fort de ces informations, il nous est apparu nécessaire :

- . d'abord d'étudier ce charbon de façon plus approfondie afin de mieux le caractériser. Cette étude, qui fera l'objet de notre second chapitre, ne portera pas seulement sur le produit brut, mais également sur le charbon dégazé à différentes températures. Ceci afin d'essayer de voir quels sont les paramètres qui sont modifiés au cours des différents traitements,

- . enfin, cette étude réalisée, de contrôler les conséquences des traitements du charbon sur ses propriétés vis à vis des réactions de formation des oxychlorures de molybdène. Pour ce faire, il fallait réaliser des essais quantitatifs, c'est-à-dire des essais où les renseignements obtenus ne porteraient pas uniquement sur la température de début de formation des produits mais aussi sur leur quantité ; mais alors, un choix s'imposait. En effet, les études préliminaires décrites plus haut nous laissent le choix entre trois séries de réactions différentes :

- a) - Formation de MoO_2Cl_2 à partir de MoO_3 (à partir de MoO_2 , la présence d'un charbon, quel qu'il soit, ne modifie pratiquement pas les caractéristiques de la réaction).

- b) - Formation de MoOCl_4 à partir de MoO_3 ou de MoO_2 .

- c) - Formation de MoOCl_4 à partir de MoO_2Cl_2 .

La formation de MoOCl_4 à partir d'oxydes s'accompagne toujours de la formation simultanée de MoO_2Cl_2 ; l'étude de la deuxième série de réactions ne pouvait donc être entreprise qu'après une étude préalable des deux autres séries.

La formation de MoO_2Cl_2 à partir de MoO_3 met en jeu deux phases solides et une phase gazeuse, tandis qu'il n'y a qu'une seule phase solide, le charbon précisément, dans les réactions de la troisième série. En effet, aux températures utiles, les deux oxychlorures sont gazeux.

Enfin, le rôle du charbon activé est déterminant dans la formation de MoOCl_4 , nous l'avons vu, alors que son action est plus nuancée comparée à celle des autres charbons, dans la formation de MoO_2Cl_2 .

Pour toutes ces raisons, nous avons retenu les réactions de la troisième série pour étudier les conséquences du dégazage du charbon. Les résultats de cette étude seront exposés en détail, ainsi que les conclusions que nous en tirons, dans le troisième chapitre de ce mémoire.

---*---*---*---*

C 2 A 7 2 7 7 2 2 2

SEPARATION DE LES CARRON ACTON
ET DE CARRON ACTON DE
M.M.

Avant de transcrire l'étude expérimentale proprement dite du charbon actif BDH, il nous a paru indispensable, dans un premier temps, de rappeler comment d'une manière générale, on obtient les charbons actifs et comment on peut les étudier. Nous verrons que leurs propriétés sont fortement liées aux modes d'obtention, les relations entre ceux-ci et celles-là étant d'ailleurs rarement explicitées. De ce fait, ce sont des substances encore mal connues et leur étude reste toujours difficile et complexe.

Néanmoins, certaines propriétés ont été mises en évidence de façon certaine et semblent de plus être communes à tous ces charbons. Nous porterons donc notre attention sur celles-ci ainsi que sur les méthodes d'étude correspondantes, en retenant plus particulièrement celles qui sont susceptibles d'avoir une incidence sur les réactions qui nous intéressent : la formation d'oxychlorures de molybdène.

Il n'est pas dans notre intention de faire une analyse bibliographique exhaustive : les publications ayant trait aux charbons en général et aux charbons actifs en particulier sont très nombreuses. De leur comparaison, il ressort que bien des résultats ne sont valables que pour l'échantillon particulier étudié par l'auteur d'une publication et ne sont nullement transposables à tout autre échantillon. Nous nous sommes donc limité à l'analyse de quelques publications relativement récentes et suffisamment détaillées pour nous permettre d'orienter ultérieurement nos propres recherches dont les résultats seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

—*—*—*—*—

I - GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS

Nous avons vu dans le premier chapitre que l'action du chlore dans les réactions de formation des oxychlorures de molybdène, à partir de MoO_2 , MoO_3 ou MoO_2Cl_2 était nettement différente selon que l'on opérait en présence de graphite ou de sphéron 6, ou que l'on opérait en présence de charbon actif BDH. Les résultats obtenus nous suggéraient donc l'étude de ce charbon. Cependant, si nous connaissons déjà le genre de traitement capable de modifier les paramètres responsables de ses propriétés dans les réactions de formation des oxychlorures de molybdène, nous n'avons aucune indication sur le charbon lui-même : qu'est-ce qu'un charbon actif ? Quels sont les paramètres à étudier, c'est-à-dire quels sont les paramètres susceptibles de jouer un rôle dans la formation des oxychlorures ? Comment les étudier ?

Pour répondre à toutes ces questions, nous nous proposons, à la lumière de renseignements bibliographiques :

- . d'essayer d'abord de définir les charbons actifs,
- . d'exposer leurs propriétés, du moins celles qui sont susceptibles de nous intéresser dans le présent travail, après avoir bien sûr justifié notre choix, et leurs moyens d'étude.

Enfin, étant donné que le charbon est toujours soumis à l'action du chlore dans les réactions de formation des oxychlorures, on peut se demander si l'action de cet élément n'a pas d'influence sur les propriétés de la substance carbonée. Nous consacrerons donc un paragraphe de ce chapitre à l'exposé d'un travail très complet sur l'action du chlore sur les charbons.

1° - Définition des charbons actifs et leurs caractéristiques :

Comme le rappelle J. MAIRE (1) dans sa "Recherche sur le phénomène de graphitisation", c'est le mode de préparation des charbons «qui détermine à la fois leur forme et leurs propriétés». Nous définirons donc les charbons actifs, d'abord en indiquant comment on les prépare d'une manière générale, ensuite en exposant les principales propriétés de ces charbons.

Les charbons actifs proviennent de la carbonisation et de l'activation par une oxydation ménagée de charbons résultant eux-mêmes de la pyrolyse de matières organiques naturelles, animales ou végétales, ou artificielles : polymères etc ...

D'une façon générale, les matières premières sont des substances qui donnent, par pyrolyse, un résidu de carbone non graphitable.

La carbonisation se fait à des températures relativement basses, de l'ordre de 600°C.

L'activation peut être une activation chimique utilisant des réactifs solides ou liquides ou une activation en phase gazeuse.

. Dans l'activation chimique, on opère généralement sans carbonisation préalable, à une température voisine de 800°C. Les réactifs utilisés le plus souvent sont le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou le sulfate de potassium. Cette méthode d'activation est aujourd'hui pratiquement abandonnée.

. Dans l'activation en phase gazeuse, le produit carbonisé est soumis, à une température de l'ordre de 800°C, à une atmosphère oxydante. Les agents oxydants peuvent être H_2O , CO_2 , O_2 , H_2S , Cl_2 ... La vapeur d'eau et le gaz carbonique sont le plus souvent utilisés.

D'après ce qui vient d'être dit, on conçoit naturellement qu'il n'existe pas un charbon actif, mais des charbons actifs.

En effet, le charbon ne sera pas le même, selon :

- la nature du matériau de départ,
- la température, la durée de la carbonisation,
- la nature de l'agent oxydant, de "l'activant" en quelque sorte,
- les conditions de l'oxydation ménagée : température, durée, pression partielle de l'activant ...

Aussi, il aurait été intéressant, en ce qui concerne le charbon actif que nous avons utilisé, de pouvoir préciser les paramètres de sa préparation. Malheureusement, nous ne sommes pas en mesure de le faire, les renseignements à ce sujet, demandés à la Société qui le fabrique, nous ayant été refusés.

Cependant, il nous est possible d'exposer les principales propriétés de ces charbons actifs en se limitant bien entendu à celles qui sont communes à tous ces types de charbon, sans oublier pour autant que leur importance sera tributaire de différents paramètres de la préparation.

Tout d'abord, ces charbons font partie de ce que l'on a appelé autrefois les "carbones amorphes" par opposition aux deux formes cristallisées du carbone : le graphite et le diamant. En fait, cette appellation est discutable parce que ce genre de charbons ne contient pas que du carbone, mais aussi

beaucoup d'impuretés. Enfin, le développement des méthodes d'analyse aux rayons X a montré que cette appellation n'est pas correcte. En effet, la structure des particules de carbone est feuilletée comme celle du graphite. L'élément fondamental de leur structure est toujours une couche bipériodique à symétrie hexagonale semblable à celle de la couche élémentaire du graphite. Mais chaque particule de charbon est formée par l'empilement désordonné des couches carbonées élémentaires.

Certains de ces carbones appartiennent d'ailleurs à la classe dite graphitable et ils ont la propriété de se transformer progressivement en graphite, la transformation étant pratiquement complète vers 300°C environ.

Les charbons actifs n'appartiennent pas à la classe des carbones graphitables.

Ensuite, ces charbons ont un pouvoir adsorbant très important. Cette propriété est une conséquence directe de leur activation. En effet, celle-ci développe leur surface spécifique et leur porosité de façon considérable. De ce fait, pour M. BASTICK (32), "la texture poreuse devient alors la caractéristique primordiale" de ces charbons actifs.

Mais l'oxydation ménagée ne modifie pas seulement l'aire spécifique, elle permet aussi la création à la surface de ces substances carbonées de ce que les spécialistes appellent des "fonctions chimiques superficielles". En fait, d'autres substances carbonées, comme les noirs de carbone par exemple, possèdent aussi à leur surface ce genre de fonctions mais en quantité beaucoup moins importante, car leur surface est beaucoup plus petite. Néanmoins, il est possible d'en créer de façon relativement importante en leur faisant subir une oxydation ménagée (10).

Enfin, les charbons actifs, comme tous les charbons dont la température de carbonisation n'excède pas 1000°C - appelés "carbones de basse température" (11) - contiennent des centres paramagnétiques (12).

Les propriétés caractéristiques des charbons actifs sont bien sûr celles qui résultent directement ou indirectement de l'activation, c'est-à-dire l'importance du pouvoir adsorbant, de l'aire spécifique et des fonctions chimiques superficielles, donc des propriétés relatives à l'état de la surface de ces substances.

On peut donc penser que ce sont ces propriétés qui vont être, au moins en partie, responsables de la différence de comportement du charbon actif, par rapport aux autres substances carbonées employées en l'occurrence le graphite et le sphéron 6, dans les réactions de formation de MoO_2Cl_2 ou MoOCl_4 .

Cependant, il est une autre propriété, qui n'est pas caractéristique des charbons actifs mais qui semble, d'une part dépendre des fonctions chimiques superficielles (10) et d'autre part liée au pouvoir catalytique (13) de ces substances, c'est le fait qu'ils contiennent des centres paramagnétiques.

Nous consacrerons donc une partie du paragraphe suivant à l'étude de ces propriétés paramagnétiques.

2°/ - Propriétés des charbons relatives à l'état de leur surface

Les propriétés dont il va être question dans ce paragraphe, à savoir le pouvoir adsorbant, l'aire spécifique, les fonctions chimiques superficielles, les centres paramagnétiques ne sont pas indépendantes les unes des autres. On conçoit facilement que le pouvoir adsorbant, les complexes de surface seront fonction de l'aire spécifique. De plus, il semble que le nombre de centres paramagnétiques (10) dépende de la quantité des fonctions chimiques superficielles.

Pour la commodité de l'exposé et malgré l'interdépendance de ces propriétés, nous les étudierons séparément.

a) - Aire spécifique :

L'aire spécifique des charbons actifs est très importante : elle peut atteindre $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ et plus, EMMET (14) trouve par exemple qu'un charbon de noix de coco activé a une aire BET, mesurée à partir des isothermes d'absorption d'azote à -183°C , de $1136 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'importance de l'aire spécifique de ces charbons est due à l'activation qui développe les pores de la substance carbonée, c'est-à-dire des espaces dont la dimension et la forme peuvent être très différentes. Dans le cas des charbons actifs, ceux-ci peuvent être des failles de plusieurs microns aussi bien que des interstices d'une dizaine d'angströms (32).

Certains auteurs (15) distinguent les macropores, les pores de transition et les micropores, sans que les frontières entre ceux-ci et ceux là soient bien nettes. On peut tout de même dire que les micropores ont des dimensions de l'ordre de quelques dizaines d'angströms, alors que les macropores ont des dimensions voisines de $1000 \text{ \AA}$ ou supérieures. Les pores de transition se situent entre ces deux limites.

Il semble qu'en ce qui concerne les charbons actifs, c'est la surface des micropores qui constitue l'essentiel de leur aire spécifique.

Nous terminerons ce rapide exposé sur l'aire spécifique des charbons actifs en disant qu'étant donné l'importance de celle-ci, elle peut être un facteur prépondérant dans l'hypothèse d'une action catalytique du charbon en relation avec son pouvoir adsorbant qui fera l'objet du paragraphe suivant.

b) - Pouvoir adsorbant :

Le pouvoir adsorbant des charbons actifs est considérable. Certains charbons, comme "le lignite fortement activé", d'après BRUNAUER (16), peuvent fixer jusqu'à 3 fois leur poids de tétrachlorure de carbone. Selon la dimension des pores, ces charbons adsorbent plus ou moins facilement les grosses molécules.

Comme pour tous les corps adsorbants, l'adsorption peut être de deux types :

. l'adsorption physique, phénomène réversible de rétention des gaz à la surface des solides, ayant lieu de façon appréciable à des températures relativement basses et ne mettant en jeu, entre adsorbant et adsorbé, que des liaisons du type de Van der Waals. Il est à remarquer que ce type d'absorption ne peut favoriser la réaction qu'en augmentant localement la concentration des réactifs - ce qui revient à augmenter la probabilité de rencontre entre les corps réagissant -. L'adsorption physique peut jouer un rôle aussi en catalyse hétérogène en polarisant les molécules adsorbées (17).

. l'adsorption chimique, phénomène irréversible de rétention des espèces chimiques à la surface des solides, ayant lieu à une vitesse appréciable à des températures relativement hautes et faisant apparaître, entre adsorbant et adsorbé, des liens du même type que les liaisons chimiques habituelles. La variation d'enthalpie accompagnant ce type d'adsorption est du même ordre de grandeur que celle des réactions chimiques. Par contre, avec l'adsorption physique, la variation d'enthalpie est voisine de celles correspondant aux condensations.

Avec l'adsorption chimique, la configuration électronique de l'adsorbé est davantage modifiée que dans le cas de l'adsorption physique puisque les électrons doivent assurer des liens du même type que ceux de valence.

Il est admis tout à fait logiquement que ce dernier type d'adsorption constitue une étape intermédiaire nécessaire dans la catalyse hétérogène.

Pour conclure sur le pouvoir adsorbant, d'une façon générale nous dirons que son importance est non seulement fonction de l'aire spécifique mais aussi de la nature de la surface, c'est-à-dire de l'existence de centres actifs. Dans le cas des charbons, ceux-ci sont en relation avec les fonctions superficielles (18) que nous allons examiner maintenant.

c) - Les fonctions chimiques superficielles :

Il existe, en quantité importante, à la surface des charbons ayant subi une oxydation ménagée donc en particulier à la surface des charbons actifs, des espèces (surtout de l'hydrogène et de l'oxygène) adsorbées chimiquement, c'est-à-dire liées aux atomes de carbone superficiels par des liaisons du même type que les liaisons interatomiques des composés de la chimie organique formant ce qu'il est convenu d'appeler des "fonctions chimiques superficielles".

Parmi celles-ci, on distingue les "oxydes de surface" qui constituent en fait des fonctions organiques de nature variée.

Ce fait est confirmé par SMITH et SHAEFFER qui, en utilisant la technique du bombardement sous vide par des électrons, constatèrent dans le spectre d'émission les bandes caractéristiques des groupes - C - H, - CHO, - OH, - COOH et - C = O.

Depuis, beaucoup de chercheurs se sont attachés à déterminer la nature et la quantité des fonctions chimiques présentes sur les charbons oxydés*.

Les opinions sont encore très partagées quant à la nature exacte de ces fonctions. Ceci se conçoit facilement, si l'on tient compte de tous les aléas que peut rencontrer l'analyse chimique qualitative ou quantitative de ces groupements fonctionnels.

- Tout d'abord, les quantités à doser sont toujours relativement faibles : seule une partie des atomes de carbone superficiels peut porter une fonction donnée.

- Une fonction, liée à la surface d'un charbon n'a certainement pas les mêmes propriétés que cette même fonction dans une substance organique parfaitement définie. Il faut tenir compte, non seulement du squelette carboné, mais aussi des groupements fonctionnels voisins.

* En fait, il existe certainement des fonctions chimiques superficielles sur des charbons non oxydés, comme les noirs de carbone, mais les quantités sont plus faibles et par conséquent il est très difficile, voire même impossible, de les caractériser et de les doser chimiquement. Ainsi, DONNET (10) et Coll. ne peuvent pas doser ces fonctions chimiques sur le sphéron 6 non oxydé.

- Enfin, les réactions d'analyse sont des réactions hétérogènes, avec tout ce que cela implique : possibilités d'adsorption, influence de la diffusion des réactifs et des produits de la réaction.

Pour toutes ces raisons, il est souvent difficile de déterminer la nature de ces fonctions chimiques superficielles. Ainsi, à titre d'exemple, si les spécialistes de la question s'accordent à reconnaître que la surface des charbons oxydés possèdent une certaine acidité, leurs vues divergent lorsqu'il s'agit d'attribuer cette acidité de surface à une fonction plutôt qu'à une autre. En effet, pour STUDEBAKER et Coll. (20), elle est due aux groupements carboxyliques et aux groupements phénoliques. D'après leurs travaux, GARTEN et WEISS (21) excluent la présence de fonctions carboxyles et suggèrent que ce sont des fonctions du type f-lactones, n-lactones et des fonctions phénols qui rendent acide la surface des charbons. Pour sa part, PURI (22) pense que la présence des lactones est purement arbitraire, car on n'a jamais pu mettre clairement l'existence de celles-ci en évidence.

Cependant, quelques résultats paraissent acquis définitivement. Pour DONNET (23), il ressort des différents travaux que la présence des fonctions carboxyles, quinoniques et hydroxyles phénoliques peut être considérée comme certaine. Mais, cette certitude n'est acquise qu'après examen et recoupement de nombreux travaux.

Pour identifier les différentes fonctions présentes sur les charbons, les chercheurs disposent d'un éventail de réactions assez larges : par exemple, la méthode à l'acétate de calcium, mise au point par DONNET et Coll. (24), destinée à doser les fonctions carboxyliques, la réaction utilisant l'hydruroaluminate de lithium de D. RIVIN (25) mettant en évidence les fonctions lactone, la méthode au diazométhane, utilisée par STUDEBAKER (26) pour doser les fonctions hydroxyles etc ...

Mais les méthodes utilisées ne se limitent pas aux analyses chimiques, beaucoup de ces auteurs dégazent les substances carbonées sous vide ou sous courant de gaz inerte et déterminent, en fonction de la température, la quantité et la nature des produits de dégradation de ces fonctions. Ce type d'étude leur permet en plus d'avoir des renseignements sur la stabilité thermique de ces complexes de surface.

. PURI (22) montre que l'acidité totale de la surface des charbons, dosée par alcalimétrie, semble due à la présence de fonctions donnant du gaz carbonique au cours des dégazages. En effet, il constate que les échantillons, traités à une température telle qu'il ne se dégage plus de dioxyde de carbone (environ 700°C) ne contiennent plus d'acidité de surface. D'autres travaux de DONNET et Coll. (27) confirment les résultats obtenus par PURI (22) et il semble bien que le gaz carbonique dégagé provienne de la décarboxylation des fonctions acides. Ceci est d'ailleurs en accord avec le départ de CO_2 entre 200 et 700°C, ce qui correspond approximativement aux températures de décarboxylation usuelles.

. DONNET, LAHAYE, PAPIRER, LANG et DENOBLÉ (10) d'une part, en dosant chimiquement les fonctions carboxyles et carbonyles, et d'autre part en dosant les quantités de CO et CO_2 dégagées par les substances carbonées au cours des dégazages exhaustifs sous courant d'argon à 900°C, montrent que la nature des fonctions chimiques superficielles varie en fonction du matériau de départ et du type d'activation. De plus, ils trouvent un assez bon accord entre les quantités des fonctions carboxyles dosées chimiquement et le dioxyde de carbone dégagé.

. RIVIN (25), PURI (28) montrent d'autre part que l'on peut doser la totalité de l'oxygène par évaluation de la quantité de CO_2 , CO et H_2O dégagés par traitement thermique sous vide.

PURI (28) constate en effet une assez bonne corrélation entre la quantité d'oxygène calculée à partir de CO, CO_2 et H_2O et celle déterminée par analyse élémentaire des charbons. Pour sa part, RIVIN (25) retrouve en plus la totalité de l'oxygène dans les fonctions chimiques qu'il a dosées.

Malheureusement, il n'en est pas de même en ce qui concerne l'hydrogène chimisorbé. En effet, la quantité d'hydrogène recueillie par dégazage à haute température, soit sous forme d'hydrogène, soit sous forme de vapeur d'eau, est toujours inférieure de 30 à 40 % à l'hydrogène total dosé par l'analyse élémentaire (28).

D'après PURI (28), l'hydrogène, contrairement à l'oxygène, ne serait pas seulement fixé en surface des charbons, mais aussi, selon ses propres termes, "situé dans des pores capillaires très étroits" qui sont certainement les micropores dont il a été question plus haut.

Ce bref exposé sur ces fonctions chimiques superficielles nous montre combien la détermination de la nature de ces groupements fonctionnels est encore délicate et incertaine. Néanmoins, nous l'avons vu, il est possible d'avoir des informations sur ce qu'on appelait autrefois les "oxydes de surface". En effet, il apparaît relativement aisé de connaître, par traitement thermique, et en dosant CO , CO_2 et H_2O , la proportion d'oxygène chimisorbé sur la substance carbonée. De plus, en se basant sur les résultats qui paraissent définitivement acquis, c'est-à-dire par exemple en admettant que CO_2 est le produit de dégradation des fonctions carboxyles et lactones, que CO est un gaz caractéristique de la décomposition thermique des fonctions quinones et hydrogènes phénoliques (25), on peut non seulement avoir une idée sur la nature des fonctions chimiques superficielles, mais aussi sur leur stabilité.

d) - Centres paramagnétiques :

Là encore, il ne s'agit pas de faire une analyse de tous les travaux faisant état des propriétés paramagnétiques des charbons, les mémoires publiés à ce sujet étant très nombreux. Nous essaierons seulement de voir quel genre de charbons est susceptible de porter de tels centres, quel est l'effet de la température sur ces propriétés paramagnétiques et leurs moyens d'étude. Pour ce faire, nous nous inspirerons essentiellement de l'analyse bibliographique de J. UEBERSFELD (12). Ensuite, nous verrons que certains auteurs (13) pensent que ces centres paramagnétiques sont liés à leurs propriétés catalytiques.

D'après J. UEBERSFELD (12), "tous les composés organiques pyrolysés à des températures inférieures à 1000°C contiennent des centres paramagnétiques". Ainsi les charbons actifs qui, nous l'avons vu, proviennent de substances organiques carbonisées, à des températures de l'ordre de 600°C à 900°C , auront donc des propriétés paramagnétiques.

Si nous ne connaissons pas encore la nature exacte de ces centres, il est certain qu'ils sont localisés et que ce sont des radicaux libres. Le nombre de ces centres paramagnétiques varie en fonction de la H. T. T. (plus haute température de traitement du charbon), depuis une valeur comprise entre 10^{17} et 10^{19} centres/g jusqu'à 10^{20} centres/g. D'une façon générale, ce maximum est atteint lorsque la température de traitement du charbon est voisine de 600°C . Au-delà de cette température le nombre de centres décroît. Pour J. UEBERSFELD (12), "c'est le départ des matières volatiles qui "ébranche" la structure (arrachement des chaînes aliphatiques) et l'appauvrit en protons. En même temps,

la structure s'aromatise, la délocalisation de la fonction d'onde de l'électron non apparié augmente ...". Au-delà de H.T.T. supérieure à 700°C, "la structure de ces centres est très mal élucidée".

Pour leur part, DONNET et ses collaborateurs (10), sur le sphéron 6 oxydé par l'acide nitrique, constatent une similitude entre l'allure des courbes représentant, en fonction de la température de dégazage des charbons, d'une part la quantité de CO et CO₂ libérés et d'autre part le taux de spins non appariés observés sur des carbones de cellulose traités à l'oxyde nitrique 24 h à 0°C sous 125 torr. Les auteurs en déduisent qu'il est possible que les électrons non liés apparaissent lors de l'arrachage des oxydes de carbone.

Ces faits montrent donc que les centres paramagnétiques sont dépendants des fonctions chimiques superficielles. D'ailleurs, il eût été surprenant qu'il en fut autrement.

En ce qui concerne les moyens d'étude de ces centres paramagnétiques, il en existe plusieurs. Nous citerons la résonance paramagnétique électronique ; mais on ne peut passer sous silence le type de méthode proposé par DONNET et HENRICH (29). Ces auteurs utilisent le fait que ces centres sont des accepteurs de radicaux libres. La méthode consiste donc à mettre en présence le charbon à étudier et un générateur de radicaux libres contenant un atome facile à doser (par exemple l'azobisisobutyronitrile). La quantité de radicaux fixés, donc de centres, est déterminée par simple dosage de l'atome caractéristique.

Les résultats obtenus par cette méthode concordent assez bien avec ceux obtenus en RPE.

Mais il faut tout de même remarquer que cette méthode chimique de détermination des centres semble dépendre de la nature des générateurs de radicaux libres.

Quoi qu'il en soit, c'est par résonance paramagnétique électronique que KUCZYNSKI, JANIAK, KANIA, FIEDOROV et DEZOR (13) déterminent le nombre de centres, sur deux charbons actifs, afin de voir s'il existe une relation entre ceux-ci et les propriétés catalytiques de ces charbons.

En particulier, ils comparent l'activité catalytique de deux charbons actifs, l'un dénommé N commercial, l'autre 84, dans la réaction de décomposition de l'éthanol et dans la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène, avec leurs propriétés paramagnétiques.

Ils trouvent, en outre, les résultats suivants :

Charbon actif	Nombre de spins par g	Décomposition de H_2O_2	Décomposition de C_2H_5OH
N commercial	$1,9 \cdot 10^{21}$	60	5,9
84	$3,2 \cdot 10^{22}$	126	12,0

En ce qui concerne la décomposition de H_2O_2 , les résultats sont exprimés en cm^3 d'oxygène dégagé après 10 mn de réaction et pour 200 mg de charbon sec.

Pour ce qui est de la décomposition de l'éthanol, les résultats sont exprimés en cm^3 d'éthylène dégagé, pour 2 cm^3 de charbon. Les auteurs ne précisent pas la durée de réaction.

D'autre part, ces auteurs donnent aussi quelques autres propriétés de ces charbons : pratiquement, même surface spécifique, même dimension des pores, même pourcentage de carbone, teneur en hydrogène (1,1 % pour le N commercial contre 0,7 % pour le 84 ...).

D'après ces chercheurs, les résultats obtenus "suggèrent une relation bien définie" entre l'activité catalytique des charbons et leur paramagnétisme. Mais ils ne donnent aucune précision supplémentaire sur la relation.

Nous pensons, pour notre part, qu'il faudrait tenir compte aussi de la teneur en hydrogène. Cependant, il est à noter que c'est le charbon qui a la teneur en hydrogène la moins élevée qui possède le plus de centres paramagnétiques et il n'est pas possible, sans doute, d'ignorer toutes les autres propriétés à savoir, le pouvoir adsorbant, les fonctions chimiques superficielles. Enfin, parce que les réactions qui nous intéressent font intervenir le chlore, dans le paragraphe suivant, nous examinerons les conséquences de l'action de cet élément sur les charbons. Les principaux résultats exposés sont tirés essentiellement des travaux de PURI et de ses collaborateurs.

3°/ - Action du chlore sur des charbons

PURI et coll. (30 et 31) ont étudié l'action du chlore sur différents charbons. Leurs travaux nous ont paru très importants pour la suite de notre travail, aussi, nous en donnerons de larges extraits sous forme de figures notamment, que nous commenterons en détail.

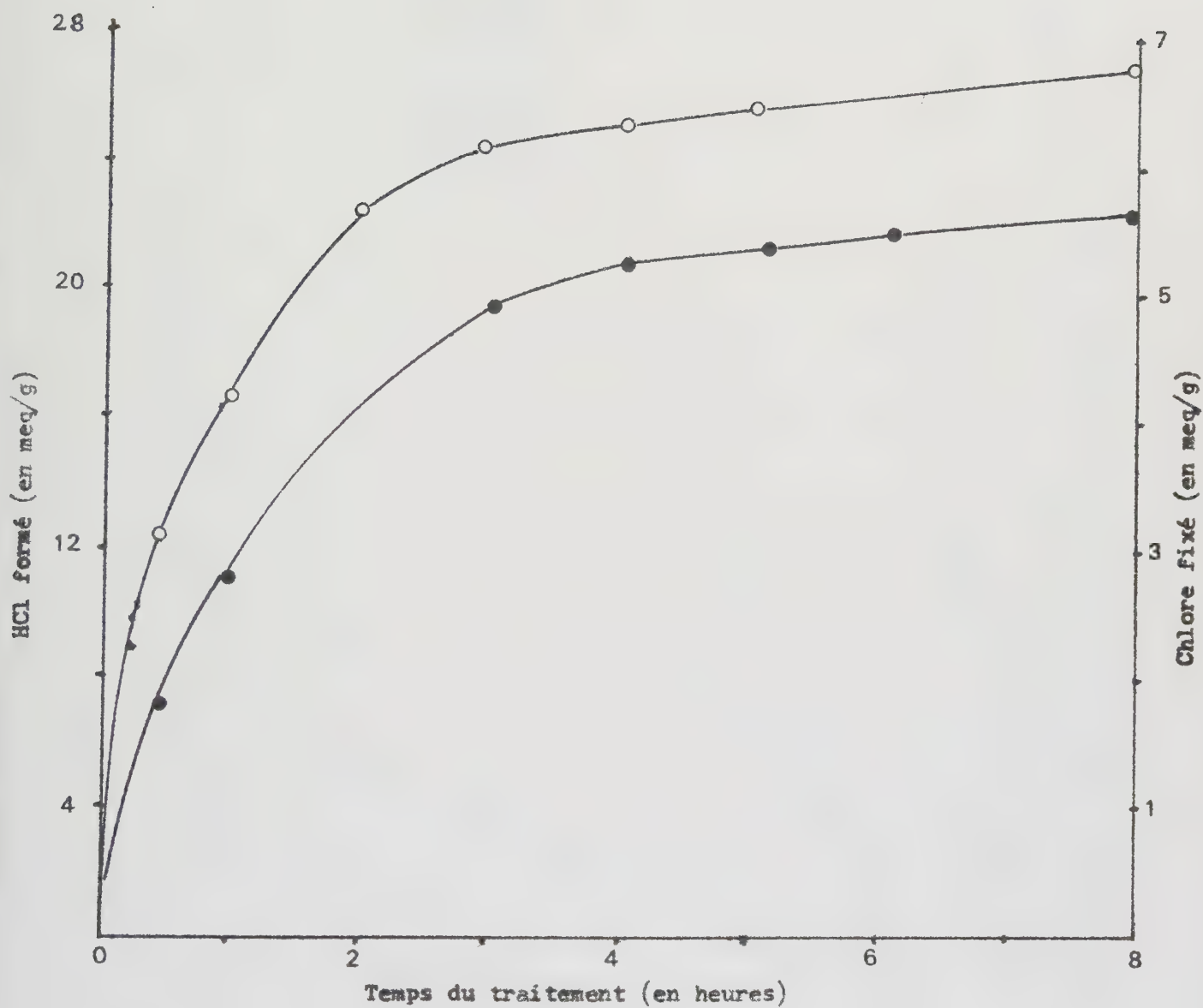


fig VII

QUANTITES DE HCl FORMÉ ET DE CHLORE FIXÉ LORS DU TRAITEMENT DU CHARBON INITIAL PAR DU CHLORE A 400°C (D'après PURI et Coll.)

- HCl formé
- chlore fixé

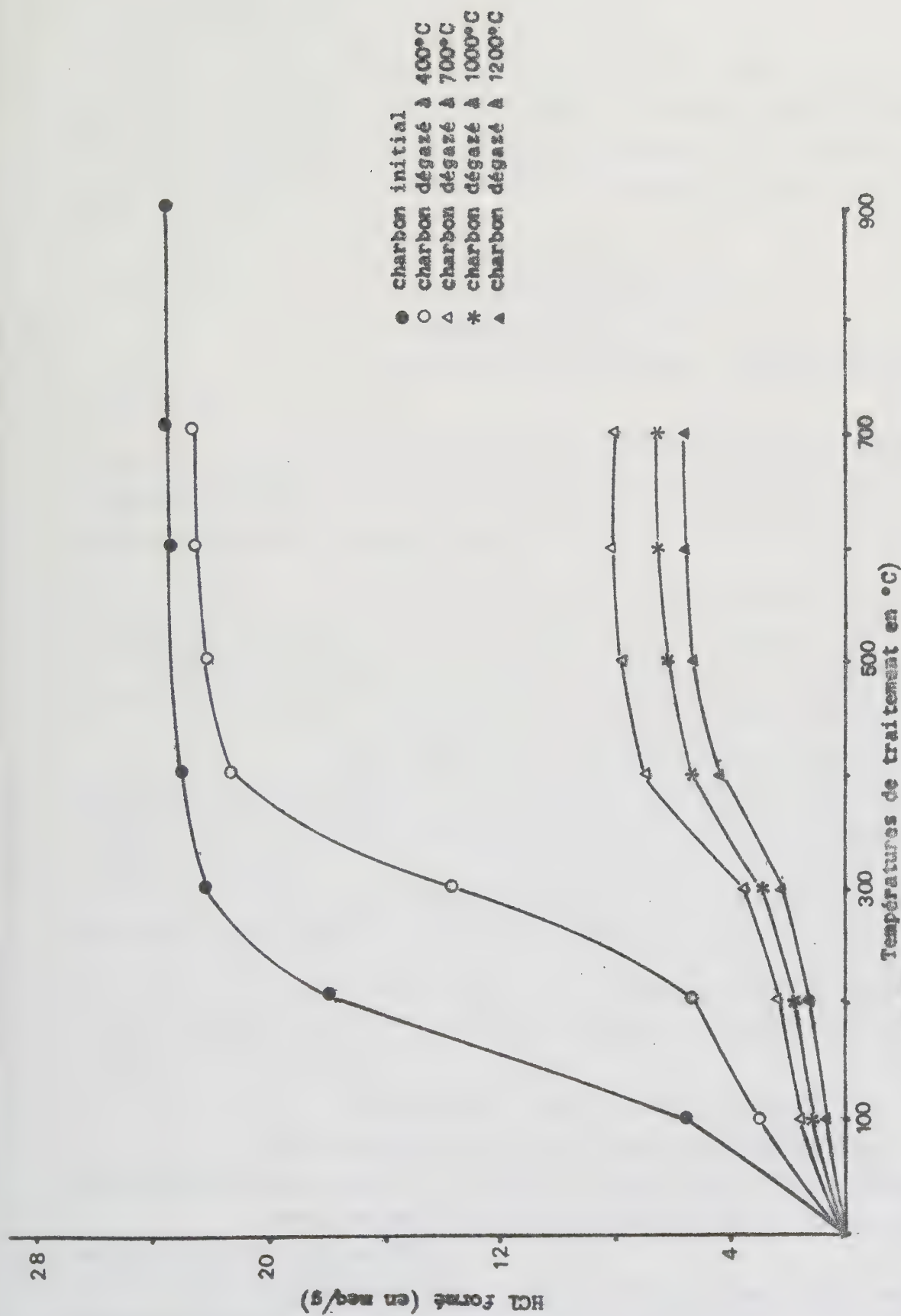


fig VIII

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA FORMATION DE CHLORURE D'HYDROGÈNE AU COURS DU TRAITEMENT
DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE CHARBON PAR LE CHLORE (D'après FURI et Coll.)

Ces auteurs constatent que le chlore se fixe sur les charbons pour former ce qu'ils appellent des complexes carbone - chlore. Ils remarquent aussi que cette chloruration s'accompagne d'un dégagement de chlorure d'hydrogène. La quantité de ces complexes et de HCl dégagé varie avec :

- . la pression de chlore,
- . la température de chloruration,
- . le temps de chloruration,
- . la température de dégazage préalable de la substance carbonée.

En ce qui concerne l'influence de la pression, les conditions optimales de fixation du chlore sont obtenues pour des pressions supérieures ou égales à 600 mm de mercure : c'est précisément dans ces conditions que nous avons toujours opéré.

Nous étudierons plus particulièrement l'influence, sur la formation des complexes carbone - chlore, de la température et du temps de chloruration et des dégazage préalables des charbons, car ces différents paramètres vont varier dans la réaction de conversion de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 .

Les informations que nous pourrions tirer de cette étude nous permettront, en temps voulu, de comparer l'évolution de la fixation du chlore avec celle de la conversion de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 , en fonction de ces différents facteurs.

Les principaux résultats de PURI (30) sont résumés dans les courbes représentées dans les pages suivantes.

Sur la figure VII, on peut constater que, dans tous les cas, la quantité de chlorure d'hydrogène dégagé est toujours supérieure à la quantité de chlore fixé.

On peut noter aussi que ces quantités :

- . sont maximales au bout d'un temps ne dépassant pas 5 ou 6 heures et que les réactions sont très rapides dans les trois premières heures,
- . augmentent en fonction de la température de chloruration jusqu'aux environs de 450°C (figure VIII),
- . restent constantes lorsqu'on élève la température jusqu'à 700°C (figure IX), sauf en ce qui concerne le charbon initial où une partie des complexes carbone - chlore est éliminée. (Pour PURI (30), l'instabilité relative de

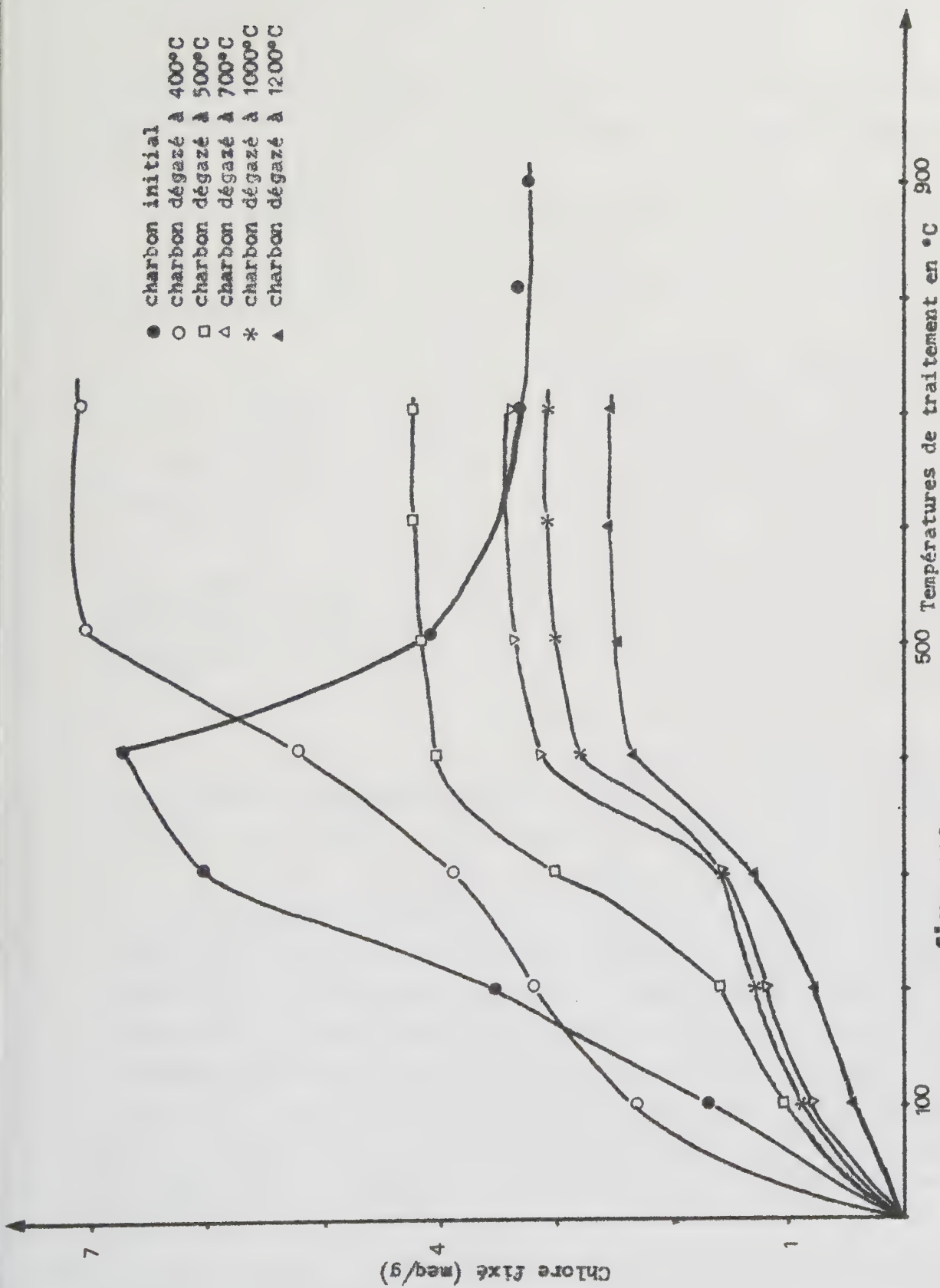


fig : IX

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FIXATION DU CHLORE SUR LES DIVERS ECHANTILLONS DE CHARBON
(D'après PURI et Coll.)

ces complexes sur le charbon initial réside dans le fait que ce dernier contient encore beaucoup de CO_2 et que c'est ce dernier qui favorise la désorption du chlore),

- . sont relativement importantes dès la température ordinaire,
- . diminuent avec l'élévation de la température du dégazage du charbon, c'est-à-dire avec la diminution de la quantité d'oxygène et d'hydrogène chimisorbés sur le charbon (figures VIII et IX).

De cette dernière constatation, PURI (30) déduit que la fixation du chlore est certainement due à une réaction de substitution plutôt qu'à une réaction d'addition. Il base cette déduction sur le fait que la création des sites insaturés, due au départ des complexes oxygénés par dégazage, ne favorise pas, au contraire, la formation des complexes carbone - chlore.

Enfin, étant donné qu'il se forme HCl , lors de la chloruration, PURI (30) pense que ce composé provient, d'une part de la combinaison du chlore avec l'hydrogène et l'eau libérés par chauffage, d'autre part de la substitution du chlore avec l'hydrogène chimisorbé suivant la réaction :



D'ailleurs, il constate qu'à température égale une chloruration permet un dégagement d'hydrogène beaucoup plus important qu'un gagazage sous vide. Ceci se voit très nettement sur la courbe (figure X).

Il observe également que la quantité de chlore fixé diminue avec la teneur initiale en hydrogène des charbons. La figure (XI) fait apparaître cette relation et montre que la quantité de chlore fixé pour la même quantité d'hydrogène initiale n'est pas forcément la même suivant l'échantillon de charbon. On constate par exemple que pour une teneur initiale de 10 meq/g d'hydrogène, le charbon de sucre fixe une quantité de chlore un peu supérieure à 2 meq/g, alors que le charbon de noix de coco en fixe environ 6 meq/g. PURI pense que ceci est dû à la différence de nature de la liaison $\text{C} - \text{H}$ dans les deux variétés de charbon, ou à la différence de distribution de l'hydrogène rendant celui-ci plus accessible au chlore dans un cas que dans l'autre.

Nous terminerons l'exposé de ces travaux en disant que ces complexes carbone - chlore sont très stables. Il faut un dégazage sous vide jusqu'à 1200°C pour les éliminer complètement, à condition toutefois qu'il y ait suffisamment d'hydrogène sur le charbon. En effet, dans le cas contraire, seul une faible partie des complexes est dissociée.

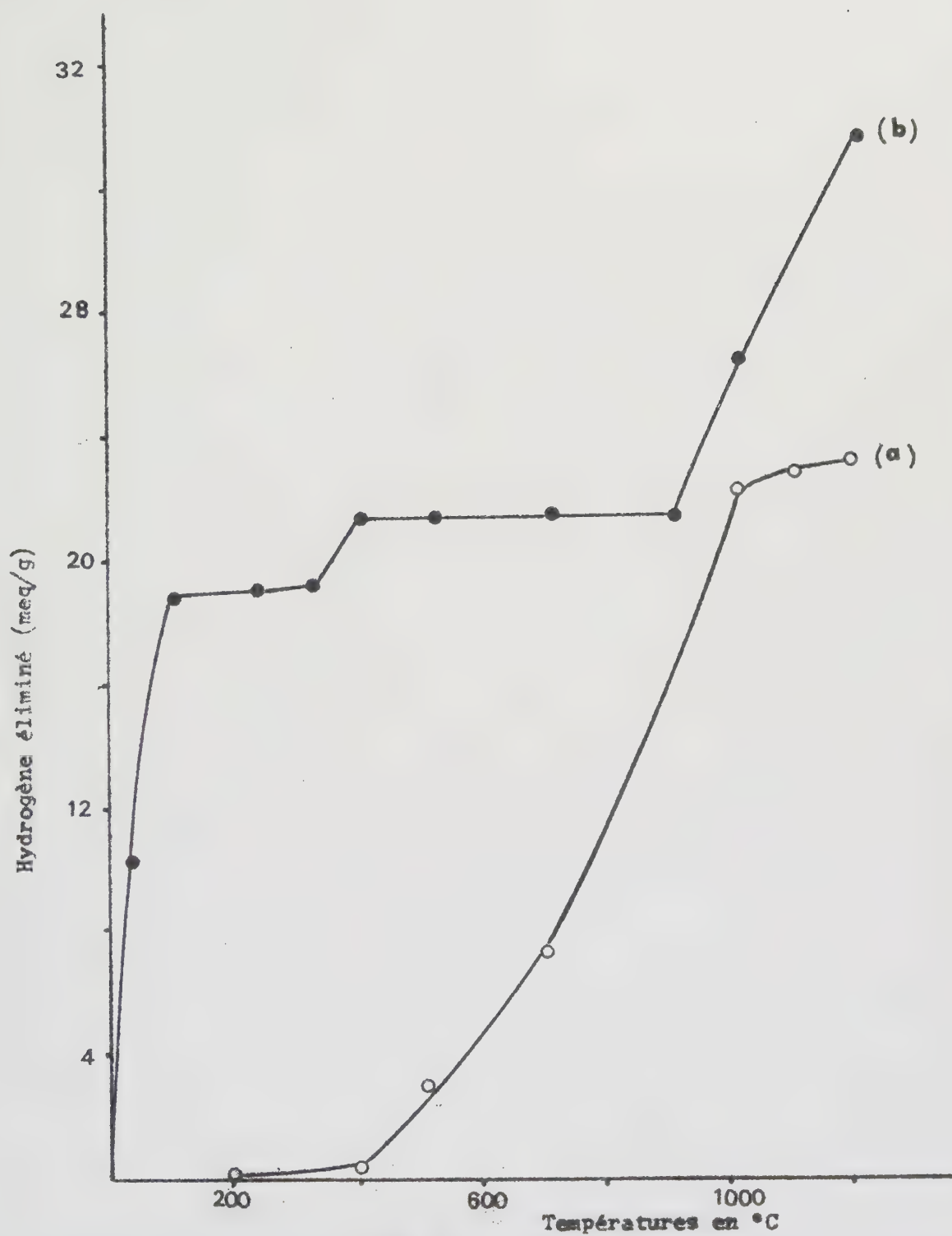


fig X

ELIMINATION D'HYDROGENE DU CHARBON INITIAL AU COURS DU a) - DEGAZAGE - b) TRAITEMENT AU CHLORE A DIFFERENTES TEMPERATURES (D'après PURI et Coll.)

- traitement au chlore
- dégazage

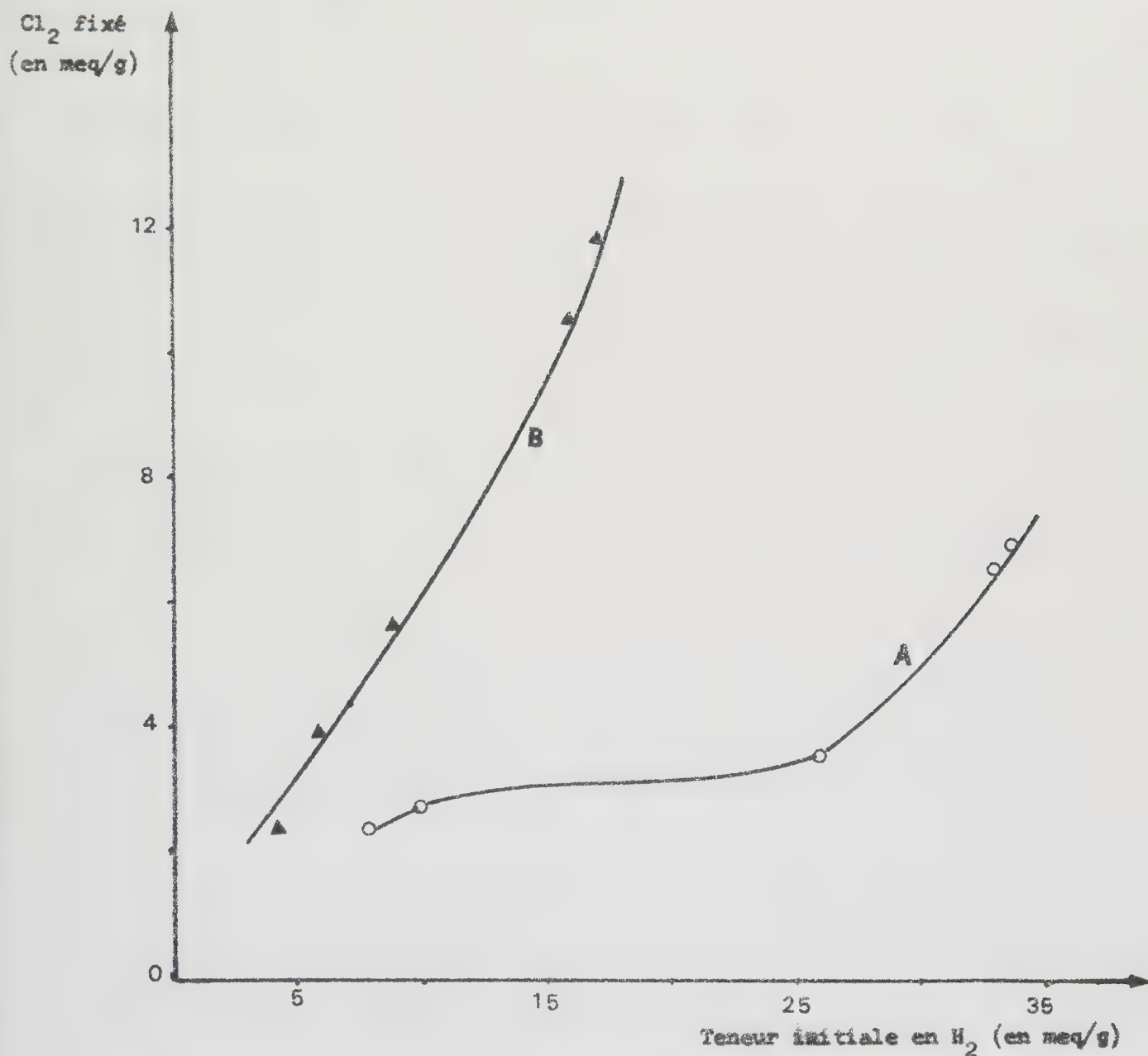


fig XI - RELATION ENTRE LA QUANTITE DE CHLORE FIXE
ET LA TENEUR INITIALE EN H_2 DU (A) CHARBON DE SUCRE ET (B) DU CHARBON DE
NOIX DE COCO (D'après FUKI et Coll.)

Cependant, leur décomposition est totale par dégazage sous atmosphère de CO_2 à haute température ou sous courant d'hydrogène vers $400 - 700^\circ\text{C}$.

En conclusion de cette étude sur les "complexes carbone - chlore", nous dirons que ce sont des complexes très stables.

De plus, étant donné que la formation de ces complexes s'accompagne d'un dégagement de HCl , la chloruration des charbons a donc déjà pour conséquence de diminuer la teneur du charbon en hydrogène. C'est d'ailleurs un moyen très énergique pour éliminer cet élément, puisque d'après la courbe (figure X), aux environs de 400°C , la chloruration d'un charbon permet d'enlever approximativement autant d'hydrogène qu'un dégazage sous vide à 1000°C .

Enfin, il est fort probable que l'action de cet élément modifie aussi une partie des autres propriétés du charbon. Nous pensons plus particulièrement aux propriétés paramagnétiques. En effet, on a vu que celles-ci étaient fortement liées aux complexes se trouvant à la surface des charbons.

4°/ - Conclusion

Les essais expérimentaux décrits dans notre premier chapitre nous suggéraient l'étude du charbon actif BDH, car son comportement dans la formation des oxychlorures de molybdène se distinguait nettement de celui des autres charbons employés, à savoir le graphite Carlo Erba et le sphéron 6.

Ces essais nous indiquaient également le genre de traitement capable de modifier ses propriétés dans les réactions citées plus haut. Mais ils ne nous donnaient aucune indication sur la nature des paramètres susceptibles d'être responsables de ces propriétés, c'est-à-dire sur les paramètres qui différencient essentiellement le charbon actif des autres substances employées.

Par cette analyse bibliographique sommaire, nous avons vu que ce type de charbon, à cause de son activation, se distingue des deux autres d'abord par l'importance de sa surface spécifique et de son pouvoir adsorbant. Il se distingue aussi, non pas par la seule existence, à sa surface, de fonctions chimiques superficielles, mais par la quantité relativement grande de ces fonctions, conséquence directe de l'importance du pouvoir adsorbant.

En effet, nous avons vu que ces fonctions étaient présentes aussi à la surface des noirs de carbone, même non oxydés, mais en quantité telle qu'il est impossible de faire un dosage fonctionnel (8).

De la même façon, le charbon actif risque de se différencier des deux autres substances carbonées employées, par ses propriétés paramagnétiques. Et, là non plus, ce n'est pas parce que c'est une propriété caractéristique de ces charbons, mais plutôt parce qu'elle est dépendante des fonctions chimiques superficielles et que ces dernières sont nombreuses dans les charbons actifs.

Nous nous proposons donc d'étudier ces différentes propriétés sur le charbon actif BDH : étant donné que le comportement du charbon dans les réactions de formation des oxychlorures de molybdène est modifiée par un traitement à haute température, nous étudierons ces propriétés en fonction de la température de traitement, afin de voir leur évolution.

Certaines sont faciles à définir : l'aire spécifique, le nombre de centres paramagnétiques.

Il est aussi relativement aisé de déterminer la proportion d'hydrogène et d'oxygène adsorbés sur le charbon. Il suffit pour cela de faire des analyses élémentaires.

Par contre, la détermination de la nature des fonctions chimiques superficielles est beaucoup plus délicate et incertaine, nous l'avons vu, dans le présent travail, nous n'avons pas cherché à les caractériser.

Cependant, afin d'avoir tout de même quelques informations sur ces fonctions, nous avons, comme l'ont fait d'autres auteurs (28), (25), dosé le dioxyde, le monoxyde de carbone et l'eau provenant de leur dégradation en fonction de la température de traitement.

Parallèlement, nous avons fait une étude thermogravimétrique de la substance carbonée afin de connaître la quantité totale de matière désorbée à une température donnée.

Les résultats de cette étude thermogravimétrique et de ces dosages nous permettront, d'une part d'étudier la stabilité thermique des espèces adsorbées, celle-ci ayant une importance capitale sur les autres propriétés du charbon, d'autre part d'avoir une idée sur la nature des fonctions du charbon BDH en se basant sur des résultats qui semblent acquis définitivement, comme par exemple que CO_2 dégagé est le produit caractéristique de la dégradation des fonctions carboxyles ou lactones.

Nous exposerons les résultats de cette étude du charbon actif BDH et les remarques qu'ils nous suggèrent dans la deuxième partie de ce chapitre.

---*---*---

II - ETUDE DU CHARBON ACTIF BDH

En fonction des objectifs, dégagés des essais expérimentaux exposés dans le premier chapitre et de l'étude bibliographique qui précède, nous avons donc effectué le dégazage du charbon actif BDH à différentes températures. Parallèlement, nous avons analysé quantitativement l'eau, le dioxyde et le monoxyde de carbone éliminés lors des traitements thermiques et nous avons déterminé sur les échantillons de charbon dégazés ou non :

- . l'aire spécifique,
- . le nombre de centres paramagnétiques,
- . la teneur en oxygène, en hydrogène et en carbone.

Nous décrirons d'abord les techniques expérimentales avant de présenter les résultats et l'essentiel des conclusions que nous pensons pouvoir en tirer.

1°/ - Techniques expérimentales :

Pour étudier la stabilité thermique des espèces adsorbées sur le charbon, nous avons utilisé deux appareillages différents :

- une thermobalance de type Mac-Bain, destinée à nous fournir, à une température donnée, d'une part le temps nécessaire à l'obtention d'un dégazage limite et d'autre part la perte de poids limite du charbon,
- un montage schématisé (figure XII) nous permettant de travailler sur des masses relativement importantes de charbon et destiné à doser CO , CO_2 et H_2O .

Nous décrirons plus en détail la façon dont on dosait ces composés après avoir présenté le mode de dégazage que nous avons utilisé dans toutes nos expériences. Enfin, nous dirons deux mots sur la préparation des échantillons destinés à l'analyse de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone, à l'étude RPE et à la mesure des surfaces BET.

a) - Mode de dégazage :

Afin d'avoir une atmosphère rigoureusement inerte, nous avons choisi de dégazer le charbon sous courant d'hélium. Ce gaz est très facile à purifier. En effet, il suffit de le faire passer sur du charbon actif dégazé, à la température de l'azote liquide : l'hélium n'est pratiquement pas adsorbé, par contre, toutes ses impuretés le sont.

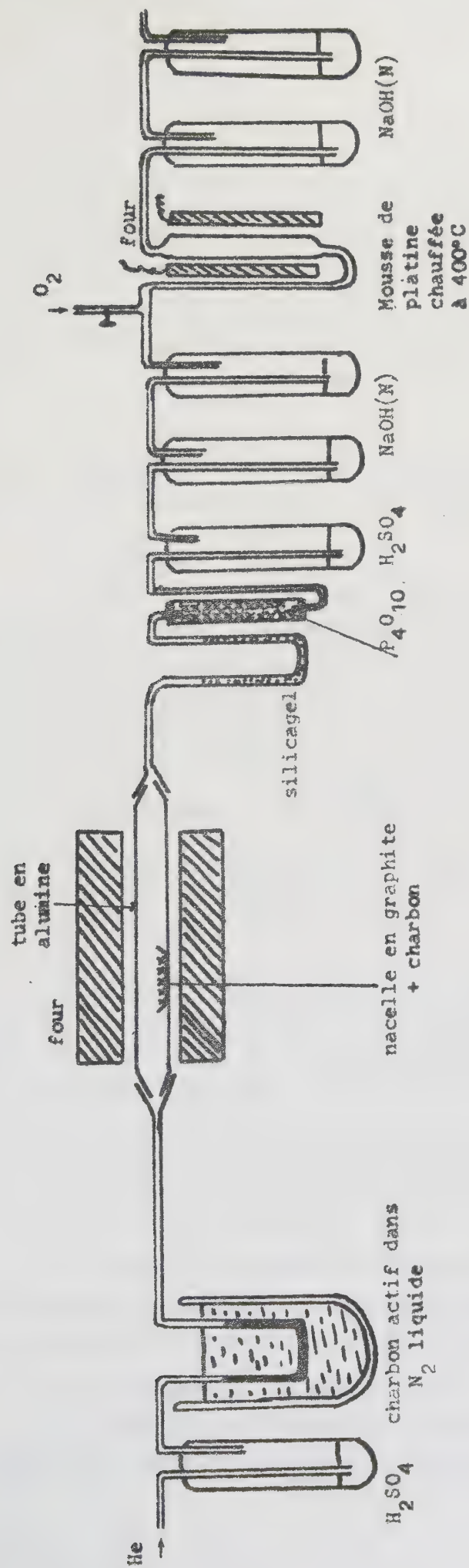


fig XII

ANALYSE DES GAZ DEGAGES PAR LE CHARBON ACTIF BDH

Le mode de dégazage proprement dit était le suivant :

. D'abord, on chauffait linéairement de 22°C à 150°C , (sauf bien sûr dans le cas du dégazage à 22°C), à raison de 300°C/h . On maintenait cette température constante jusqu'à ce que l'on ait atteint le dégazage limite. Cette opération préliminaire à tous les dégazages avait pour but d'éliminer les espèces adsorbées physiquement. Nous verrons en effet qu'à 150°C , il ne part pratiquement que ces espèces.

. Ensuite, on chauffait, toujours linéairement ($300^{\circ}/\text{h}$) jusqu'à la température désirée maintenue constante jusqu'au dégazage limite.

b) - Dosage de CO , CO_2 et H_2O :

Les masses de charbon mises en jeu lors de l'étude thermogravimétrique étant trop faibles pour doser CO , CO_2 et H_2O avec une bonne précision, nous avons effectué l'analyse de ces gaz avec le montage schématisé sur la figure (XII). Il se compose essentiellement d'un système de purification de l'hélium (tube de charbon actif plongeant dans de l'azote liquide), d'un tube en alumine pouvant être chauffé à l'aide d'un four ADAMEL jusqu'à 1200°C , enfin, d'une partie permettant le dosage des gaz proprement dit.

Le charbon (environ 2 g) était placé dans une nacelle en graphite : l'emploi de ce matériau élimine, à priori, tout risque de réaction avec l'échantillon.

Les gaz de sortie entraînés par le courant d'hélium passaient d'abord dans un tube rempli de silicagel et dans un autre contenant de l'anhydride phosphorique. Le silicagel et l'anhydride phosphorique fixaient l'eau. La masse d'eau était déterminée par pesée des tubes avant et après l'expérience.

Pour doser le dioxyde de carbone, on faisait barboter ensuite les gaz dans des erlenmeyers en série contenant une quantité connue de soude exactement N. Les carbonates formés étaient dosés par l'acide chlorhydrique.

Pour doser le monoxyde de carbone, on le transformait d'abord en CO_2 par passage sur de la mousse de platine chauffée à 400°C , en présence d'oxygène en excès. Le dioxyde formé était dosé comme précédemment.

c) - Préparation des échantillons :

Les échantillons destinés aux mesures RPE et à l'analyse quantitative des éléments C, H et O étaient préparés comme suit :

Le charbon, après avoir été dégazé à la température T, dans le montage décrit précédemment, était récupéré à l'air, après avoir été refroidi à la température ambiante sous courant d'hélium.

On prélevait une petite partie de ce charbon (environ 10 mg pour les échantillons RPE, 50 mg pour les analyses élémentaires) que l'on plaçait dans un tube. Puis, on redégazait le charbon sous vide à 150°C pour éliminer les espèces adsorbées physiquement lors du séjour du charbon à l'air ambiant, l'adsorption physique étant en effet un phénomène réversible.

Le dégazage durait 3 heures, temps au bout duquel on scellait le tube sous vide.

Les dosages des éléments H, O et C ont été faits par le Centre de Microanalyse du C.N.R.S. tandis que les mesures RPE ont été effectuées au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de la Faculté des Sciences de BESANCON par Madame M. CERUTTI.

Pour ce qui est des mesures BET, les échantillons étaient dégazés de la même façon, à ceci près que le dégazage se faisait sous vide ($< 10^{-3}$ mm Hg) et directement en place sur l'appareil BET.

2°/ - Résultats :

Pour étudier la stabilité thermique des fonctions chimiques superficielles présentes sur le charbon actif BDH, nous avons dégazé ce charbon de la façon décrite précédemment, à 150°, 400°, 600°, 800°, 1000° et 1200°C. Les mesures de surface BET, la détermination du nombre de centres paramagnétiques, l'analyse élémentaire quantitative de C, H et O ont été bien sûr effectués sur des échantillons traités à ces températures.

a) - Aire spécifique :

Les mesures ont été faites au laboratoire sur un appareil BET, par adsorption d'azote.

Charbon dégazé à 150°C	: $A_s = 923 \text{ m}^2/\text{g}$
Charbon dégazé à 400°C	: $A_s = 915 \text{ m}^2/\text{g}$
Charbon dégazé à 600°C	: $A_s = 943 \text{ m}^2/\text{g}$
Charbon dégazé à 1000°C	: $A_s = 919 \text{ m}^2/\text{g}$

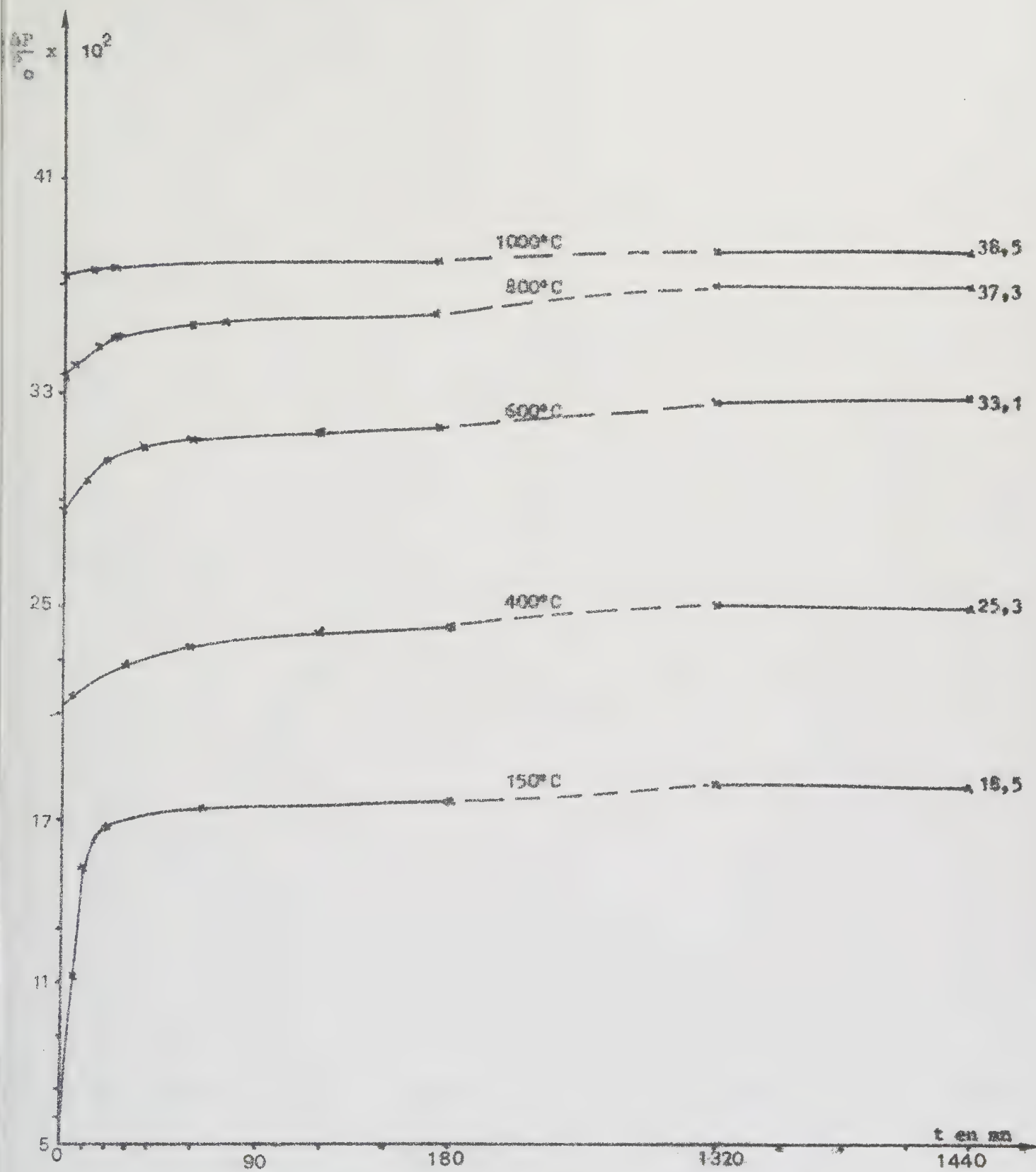


fig XIII - ISOTHERMES DE DESORPTION $\frac{\Delta P}{P_0}$ = perte de masse exprimée en pourcentage de la masse de charbon brut

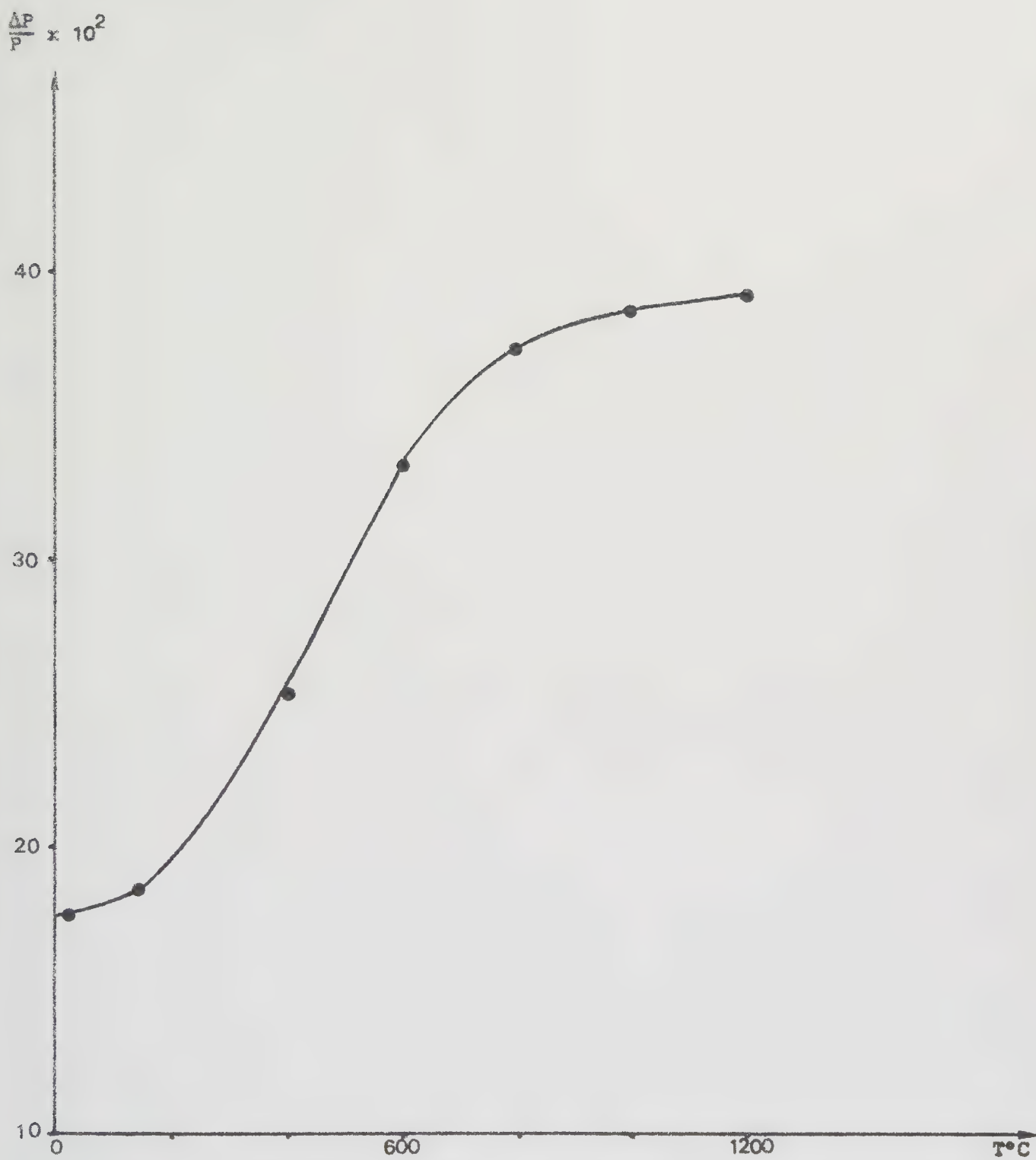


fig XIV

PERTE DE MASSE DU CHARBON EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

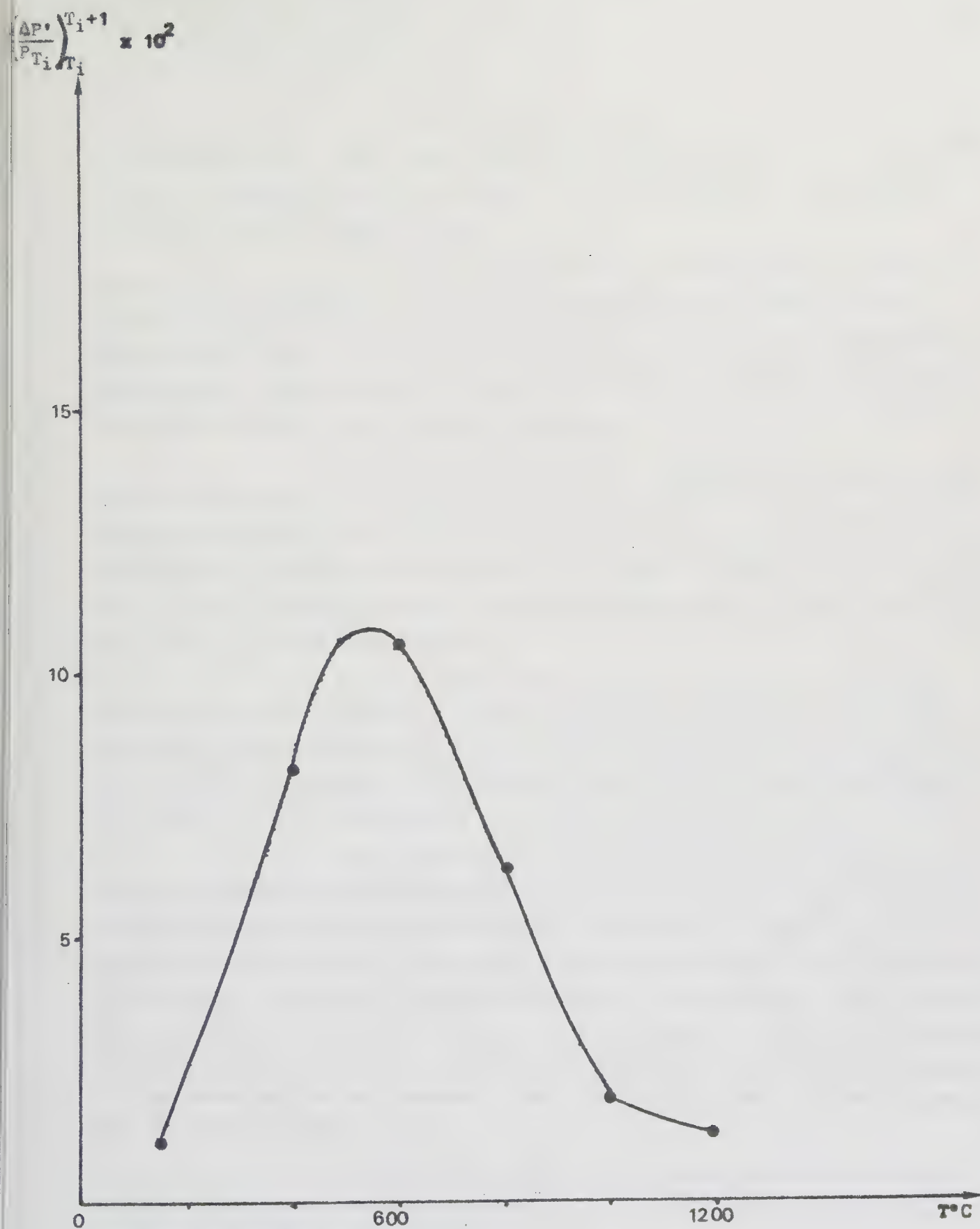


fig xv - PERTE DE MASSE DU CHARBON ENTRE DEUX TEMPERATURES SUCCESSIVES T_i et T_{i+1} (exprimées en pourcentage de masse du charbon à la température T_i) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

. à 150°C, la perte de poids du charbon est sensiblement la même qu'à 22°C : 18,5 % contre 17,5 % respectivement (tableau I), seul le temps de désorption est très différent : un jour à 150°C et 7 jours à 22°C pour atteindre le dégazage limite,

. la courbe représentant la perte relative de masse en fonction de la température a une pente faible (figure XIV) jusqu'à 150°C. Au-delà de cette température, par contre, la pente devient relativement forte. Tout se passe donc comme si avant 150°C, la quantité de matières désorbées était pratiquement indépendante de la température, alors qu'au-delà, elle en dépend fortement en accord avec la remarque précédente.

On peut donc légitimement considérer que, jusqu'à 150°C, seules les liaisons de faible énergie des espèces adsorbées physiquement sont rompues et qu'elles le sont pratiquement toutes tandis que les espèces adsorbées chimiquement ne commencent à se désorber qu'au-delà : à 150°C, il n'y a certainement qu'une faible proportion des fonctions superficielles qui est détruite, ce qui justifie notre mode de dégazage.

Sur la figure (XV), déduite du tableau II, nous avons représenté la perte relative, en masse, entre deux températures consécutives de dégazage. On peut constater que la variation de masse est maximale aux environs de 500°C, c'est-à-dire que la majeure partie des fonctions superficielles est détruite à cette température.

En conclusion, nous dirons que cette étude thermogravimétrique est particulièrement intéressante parce qu'elle nous a permis, entre autres, de connaître approximativement les températures où commencent à se désorber les espèces liées chimiquement au charbon. Le moment venu, nous pourrions donc éliminer les espèces adsorbées physiquement sans détruire de façon appréciable les espèces chimisorbées. De plus, cette étude nous a montré que les fonctions chimiques superficielles de ce charbon sont en quantité très importante puisque si l'on admet qu'elles se désorbent à partir de 150°C, elles représentent environ 20 % du poids du charbon brut.

Enfin, étant donné qu'il se dégage encore des matières volatiles aux environs de 1000 - 1200°C, il est certain qu'une partie de ces complexes de surface est très stable.

T A B L E A U I

Température de dégazage du charbon:	$100 \frac{\Delta P}{P_0}$	Temps nécessaire à l'obtention du dégazage limite
22°C	17,5	1 semaine
150°C	18,5	24 heures
400°C	25,2	24 heures
600°C	33,1	24 heures
800°C	37,3	24 heures
1000°C	38,6	24 heures
1200°C	39,3	24 heures

Perte de poids limite à une température donnée exprimée
en pourcentage par rapport au poids de charbon brut

T A B L E A U II

Charbon dégazé entre:	$\frac{\Delta P^i}{P_0} \times 100$	$\frac{\Delta P^i}{P_i} \times 100$
22 et 150°C	1 %	1,2 %
150 et 400°C	6,7 %	8,2 %
400 et 600°C	7,9 %	10,6 %
600 et 800°C	4,1 %	6,3 %
800 et 1000°C	1,3 %	1,9 %
1000 et 1200°C	0,8 %	1,3 %

$\frac{\Delta P^i}{P_0}$: perte de masse entre 2 températures successives exprimée
en pourcentage de la masse du charbon brut.

$\frac{\Delta P^i}{P_i}$: perte relative de masse entre 2 températures T_i et $T_i + 1$
exprimée en pourcentage de la masse de charbon après
dégazage à la température T_i .

c) -- Analyse de la phase gazeuse

L'étude précédente nous a montré que les fonctions superficielles sont très stables, elle ne nous a donné aucun renseignement sur leur nature pas plus que sur celle des matières volatiles dégagées à une température donnée.

Pour pallier à cet inconvénient, et fort des renseignements bibliographiques exposés dans la première partie de ce chapitre, nous avons donc déterminé les masses du monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'eau libérées au cours des dégazages isothermes.

Cette analyse quantitative, à défaut de nous donner la nature exacte des fonctions chimiques superficielles qui, nous l'avons vu, est encore peu accessible, nous renseignera sur la stabilité de l'oxygène et de l'hydrogène adsorbés sur le charbon.

Les conditions de dégazage sont bien sûr les mêmes que dans l'étude thermogravimétrique.

L'ensemble des résultats obtenus ont été résumés dans les tableaux III et IV et par les courbes des pages suivantes. Pour discuter ces résultats, nous classerons les remarques qu'ils nous suggèrent en fonction des composés dosés, c'est-à-dire H_2O , CO ou CO_2 ; puis nous commenterons l'ensemble de ces résultats.

α) -- Cas du dosage de l'eau :

Trois remarques essentielles apparaissent :

- . Après un dégazage à $150^\circ C$, le charbon n'a pratiquement perdu que de l'eau : 17,5 % pour 0,5 % de CO_2 (cf tableau III),
- . La courbe représentant la perte en eau a sensiblement la même allure que celle représentant $\left(\frac{\Delta P}{P_0}\right)_{total} = f(t)$ (figure XIII),
- . A partir de $600^\circ C$, la masse d'eau recueillie reste constante.

Ces observations indiquent que l'eau a deux origines différentes :

- jusqu'à $150^\circ C$, l'eau de dégazage provient de l'eau adsorbée physiquement,

- au-delà de $150^\circ C$ et jusqu'à $600^\circ C$, l'eau provient de la dégradation de fonctions superficielles - ou, ce qui est équivalent, d'hydrogène et d'oxygène chimisorbés - instables dans ce domaine.

TABLEAU III

Température de dégazage en °C	$\frac{\Delta P_{H_2O}}{P_0}$ total	$\frac{\Delta P_{CO_2}}{P_0}$ total	$\frac{\Delta P_{CO}}{P_0}$ total	$\frac{\Sigma \Delta P_i}{P_0}$	$\frac{\Delta P}{P_0}$ déterminé à la thermobalance
22°	17,2	0,3	0	17,5	17,5
150°	17,5	0,5	0	18	18,5
400°	19,7	4,0	1,0	24,7	25,2
600°	21,5	4,8	4,8	31,1	33,1
800°	21,5	5,6	8,3	35,4	37,3
1000°	21,5	5,4	9,2	36,1	38,6
1200°	21,5	5,1	9,75	36,3	39,3

Masse relative (exprimée en pourcentage de la masse de charbon brut) de CO, CO₂ et H₂O libérée à différentes températures

TABLEAU IV

Température de dégazage en °C	Perte en H ₂ O	Perte en CO ₂	Perte en CO	Perte en H ₂	Perte en O ₂
22°	9,55	0,06	0	19,15	9,84
150°	9,72	0,11	0	19,44	9,94
400°	10,94	0,91	0,36	21,88	13,12
600°	11,94	1,09	1,71	23,88	15,83
800°	11,94	1,27	2,96	23,88	17,44
1000°	11,94	1,22	3,29	23,88	17,67
1200°	11,94	1,16	3,57	23,88	17,83

Perte du charbon en CO, CO₂ et H₂O exprimée en millimoles par gramme de charbon brut
 Pertes en H₂ et O₂ calculées d'après les dosages de CO, CO₂ et H₂O.

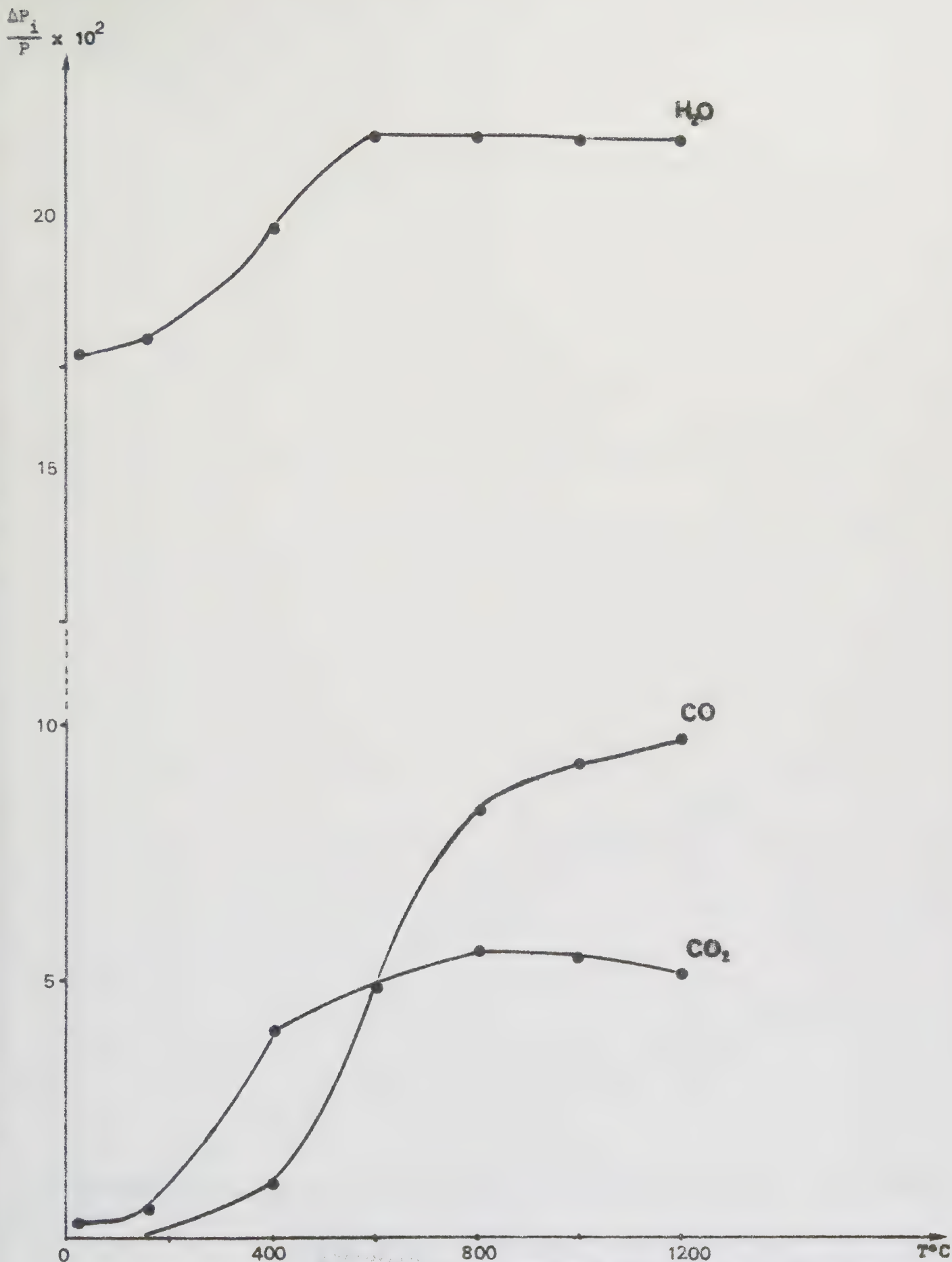


fig XVI - MASSES DE H_2O , CO ET CO_2 DÉGAGÉES PAR
100 g DE CHARBON BRUT EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

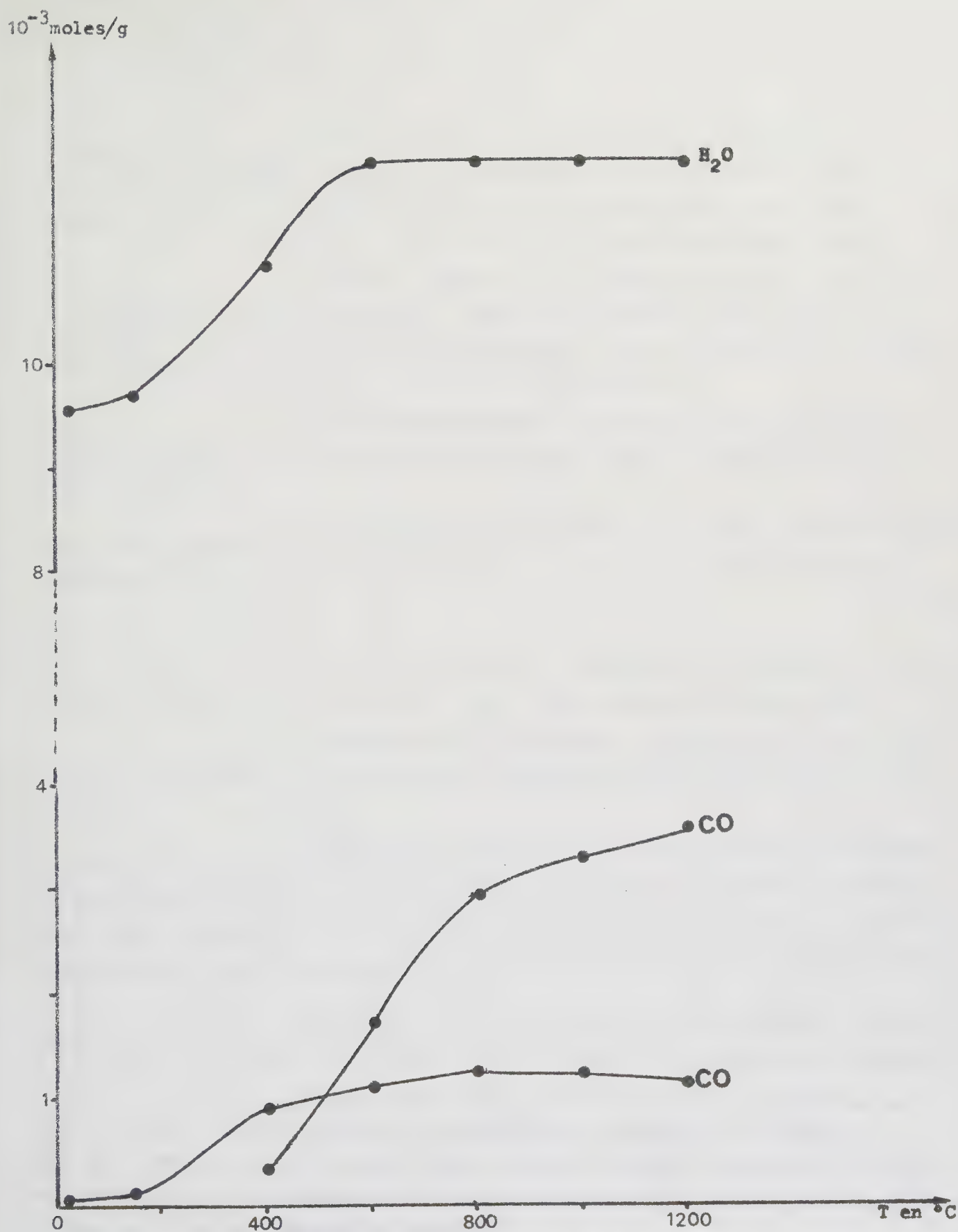


fig XVII - QUANTITES DE H_2O , CO et CO_2 (exprimées en 10^{-3} moles/g de charbon brut) DEGAGEES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Quant au palier de la courbe, à partir de 600°C, il traduit le fait suivant : au cours du chauffage, de 150°C jusqu'à la température de dégazage, l'échantillon libère une masse d'eau égale à celle qu'il libère au cours de la mise en température et du dégazage isotherme à 600°C.

Peut-on en déduire qu'à la surface du charbon il n'existe pas de fonctions superficielles qui, d'une part seraient du même type que celles qui libèrent de l'eau par dégradation thermique en deçà de 600°C et qui, d'autre part seraient stables au-delà de cette même température ?

Cette question se pose car il n'est pas impossible que l'eau elle-même ne soit plus thermodynamiquement stable en présence de charbon dans ce domaine.

Pour obtenir quelques éléments de réponse à cette question, nous avons calculé, à diverses températures, la constante d'équilibre K_p de la réaction :



Nous en avons déduit le coefficient de réduction de l'eau, sous une pression totale $P_{H_2O} + P_{CO} + P_{H_2}$ de une atmosphère (figure XVIII).

Pratiquement nul avant 600°C, le coefficient de réduction croît très rapidement à partir de cette température, pour devenir voisin de 1 à 1200°C.

D'autre part, le rendement de cette réaction croît lorsque la somme des pressions partielles diminue. Or, au cours de nos essais, celle-ci ne pouvait être que très inférieure à la pression de 1 atm. choisie pour effectuer les calculs précédents. On peut donc conclure que la réaction est thermodynamiquement possible à partir de 600°C.

Cependant, nous travaillions en régime dynamique, c'est-à-dire que, cinétiquement, cette même réaction ne pouvait être que très défavorisée.

En conséquence, nous limiterons donc nos conclusions au point suivant : parmi les fonctions superficielles contenant de l'hydrogène et (ou) de l'oxygène, certaines sont stables au-delà de 600°C, d'autres non. Nous ne pouvons tirer aucune information sur leur nature respective du fait qu'elles libèrent ou non, de l'eau par dégradation thermique.

La même situation se rencontrera plus loin avec la libération de dioxyde de carbone.

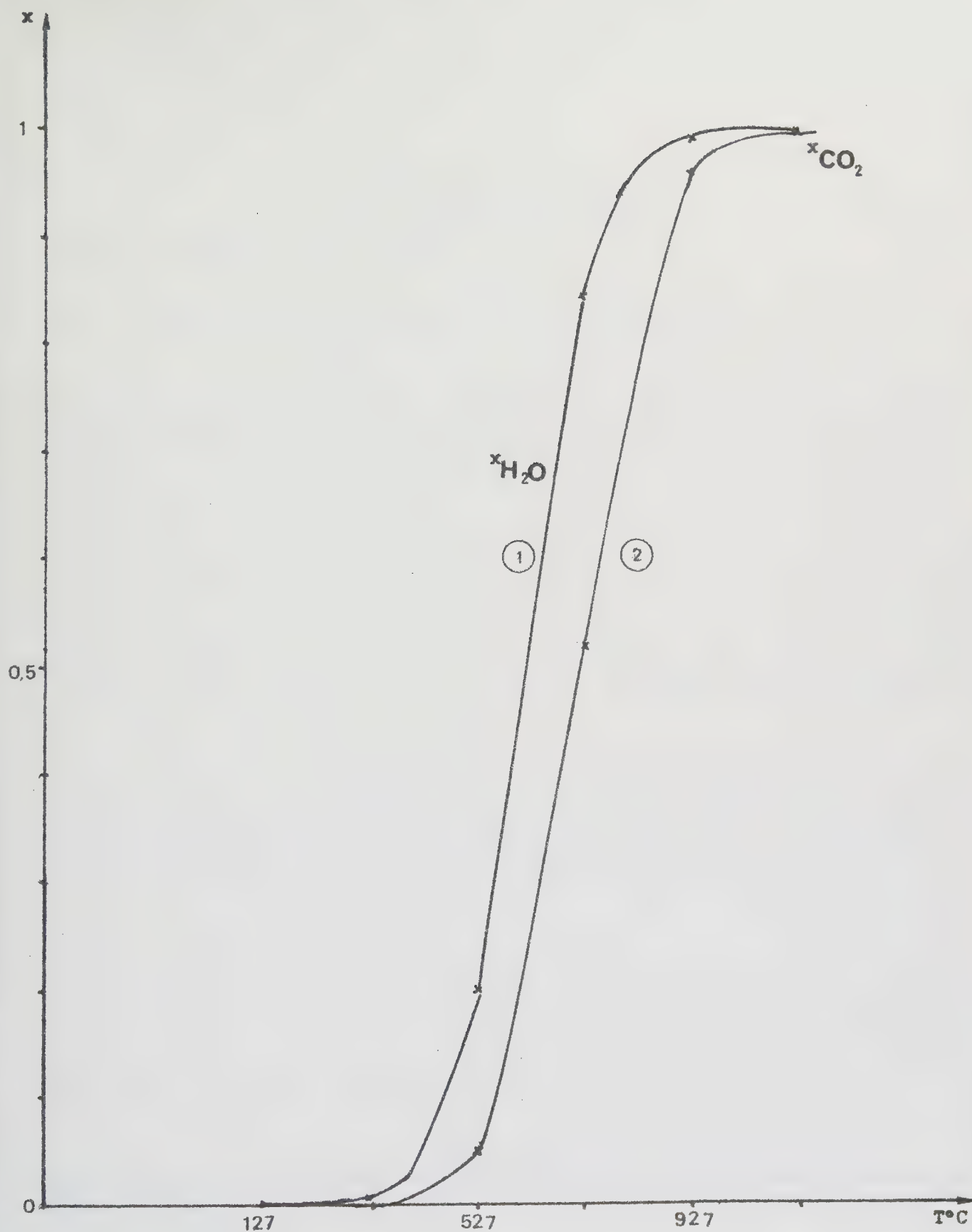
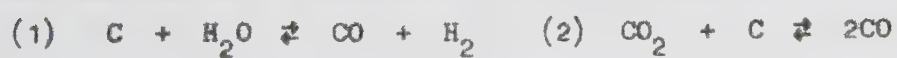


fig XVIII - VARIATION DU COEFFICIENT DE REACTION
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DANS LES REACTIONS :



β) - Cas du dioxyde de carbone :

Ce gaz ne commence à se dégager en quantité relativement importante qu'aux environs de 200°C.

Il ne se dégage plus au-delà de 800°C et, de plus, la quantité de CO₂ dosée diminue au-delà de cette température.

Le fait que CO₂ se dégage entre 200°C et 700°C a déjà été observé sur d'autres charbons (28). Par contre, aucun mémoire ne signale que la quantité totale trouvée à une température donnée diminue à une température supérieure. Ceci est inhérent, comme dans le cas de l'eau, à notre mode de dégazage. Et, là encore, il est possible, et c'est même certain d'après la deuxième remarque, que des réactions secondaires aient lieu. Ainsi, on peut penser que la dégradation thermique de fonctions superficielles susceptibles de donner naissance au dioxyde est un phénomène relativement lent, qu'au cours de la mise en température la dégradation n'est pas totale et que, finalement, tout le dioxyde de carbone potentiel ne peut pas apparaître par suite de la réaction, à 800°C par exemple :



Là encore, nous avons fait les calculs adéquats et les résultats trouvés sont représentés sur la courbe figure (XVIII) exprimant le coefficient de réduction de CO₂ en fonction de la température. Il est facile de constater qu'à partir de 500°C ce coefficient croît très rapidement.

γ) - En ce qui concerne CO :

Ce gaz ne commence à se dégager qu'aux environs de 400°C.

A 1200°C, il se dégage encore du monoxyde de carbone.

La quantité totale de CO dégagée est environ 3 fois supérieure à celle de CO₂, si ces quantités sont exprimées en millimoles/g.

Ces constatations nous montrent que les complexes de surface donnant CO au cours des dégazages sont beaucoup plus stables et aussi plus nombreux que ceux donnant CO₂.

δ) - En ce qui concerne l'ensemble des résultats :

Deux remarques essentielles apparaissent :

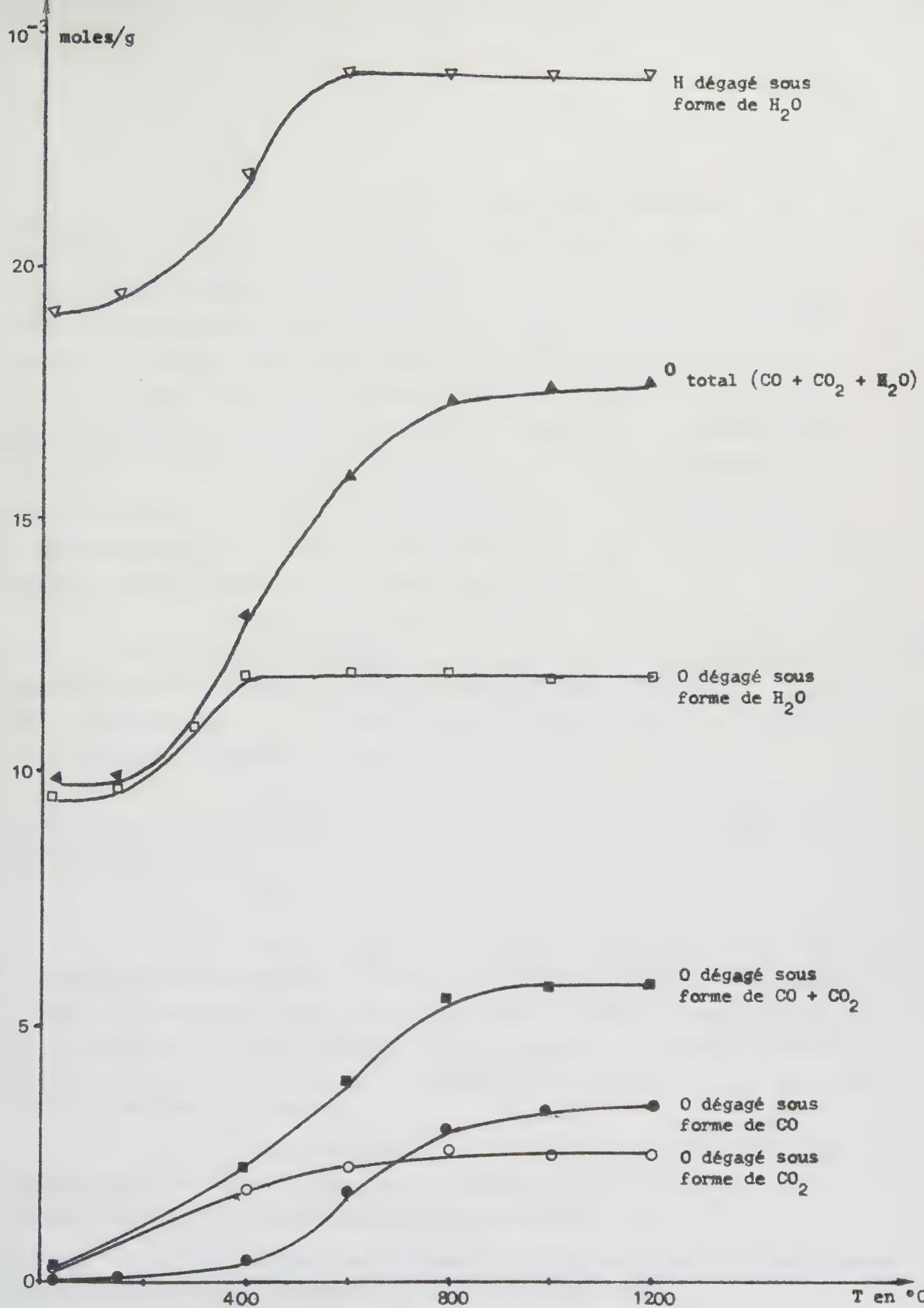


fig XIX

PERTES DU CHARBON EN HYDROGENE ET EN OXYGENE SOUS DIFFERENTES FORMES



. les intervalles de températures déterminant les domaines où il se dégage CO , CO_2 ou H_2O , trouvés au cours de cette étude, sont en assez bon accord avec les travaux de PURI et DONNET. On peut donc penser que les fonctions chimiques superficielles sur le charbon actif utilisé sont de même nature que celles qu'ont mis en évidence ces auteurs sur d'autres charbons. Le charbon actif dégazé à 600°C ne contiendrait donc pratiquement plus de fonctions carboxyles, étant donné qu'il ne se dégage plus ou très peu de CO_2 : par contre, il comporterait, à cette température, des fonctions très stables qui seraient des fonctions quinoniques ou hydroxyles phénoliques,

. la perte de poids calculée en faisant la somme des masses de CO , CO_2 et H_2O dosés est toujours inférieure, à une température donnée, à celle déterminée à la thermobalance (cf tableau III, page 67). L'écart entre ces deux valeurs augmente avec la température de dégazage.

Cette constatation prouve de façon certaine qu'on n'a pas dosé la totalité des matières volatiles dégagées. Donc, les fonctions chimiques superficielles se désorbent en donnant d'autres substances que CO , CO_2 ou H_2O . Parmi ces substances, il y a probablement de l'hydrogène moléculaire résultant de la réaction de réduction de l'eau.

Aussi, pour connaître la quantité totale d'hydrogène et d'oxygène adsorbés, nous avons fait l'analyse élémentaire des différents échantillons dégazés ou non.

d) - Analyse quantitative de C, H et O

Avant d'exposer les remarques essentielles que les résultats de ces dosages nous suggèrent, il nous paraît important de signaler que ces dosages ne sont pas reproductibles avec une grande précision. Ainsi par exemple, pour un même échantillon, le charbon dégazé à 600°C , 3 dosages de l'hydrogène donnaient : 1,80 ; 1,86 et 1,67 g pour 100 g de charbon. Pour l'oxygène : 3,63 et 3,89 g pour 100 g de substance carbonée.

Quoi qu'il en soit, nous avons pensé que ces résultats méritaient d'être exposés et nous allons présenter des valeurs moyennes des dosages effectués par le laboratoire de microanalyse du C.N.R.S.

Ceux-ci sont résumés de différentes façons dans les tableaux V et VI et les courbes représentées sur les figures XX et XXI.

T A B L E A U V

Température de :	C	H	O	Total*
dégazage :	Teneurs exprimées en g pour 100 g de produit			
Charbon non dégazé :	66,14	3,50	26,5	96,1
150°C :	79,57	2,46	13,54	95,6
400°C :	85,69	2,37	8,55	96,0
600°C :	89,95	1,92	3,76	95,6
800°C :	91,35	1,11	2,18	94,6
1000°C :	92,99	0,69	1,45	95,1
1200°C :	95,13	≈ 0	0,82	96,0

Résultats des dosages des éléments C, H et O sur les échantillons de charbon

* Le charbon brut donne, par calcination, 4,3 % de cendres

T A B L E A U VI

Température de :	C	H	O
dégazage :	Teneurs exprimées en millimoles d'atomes/g		
Charbon non dégazé :	55,12	35,00	16,6
150°C :	66,30	24,65	8,46
400°C :	71,41	23,7	5,34
600°C :	74,96	19,22	2,35
800°C :	76,13	11,06	1,36
1000°C :	77,49	6,9	0,90
1200°C :	79,28	≈ 0	0,51

Résultats des dosages des éléments C, H et O sur les échantillons de charbon

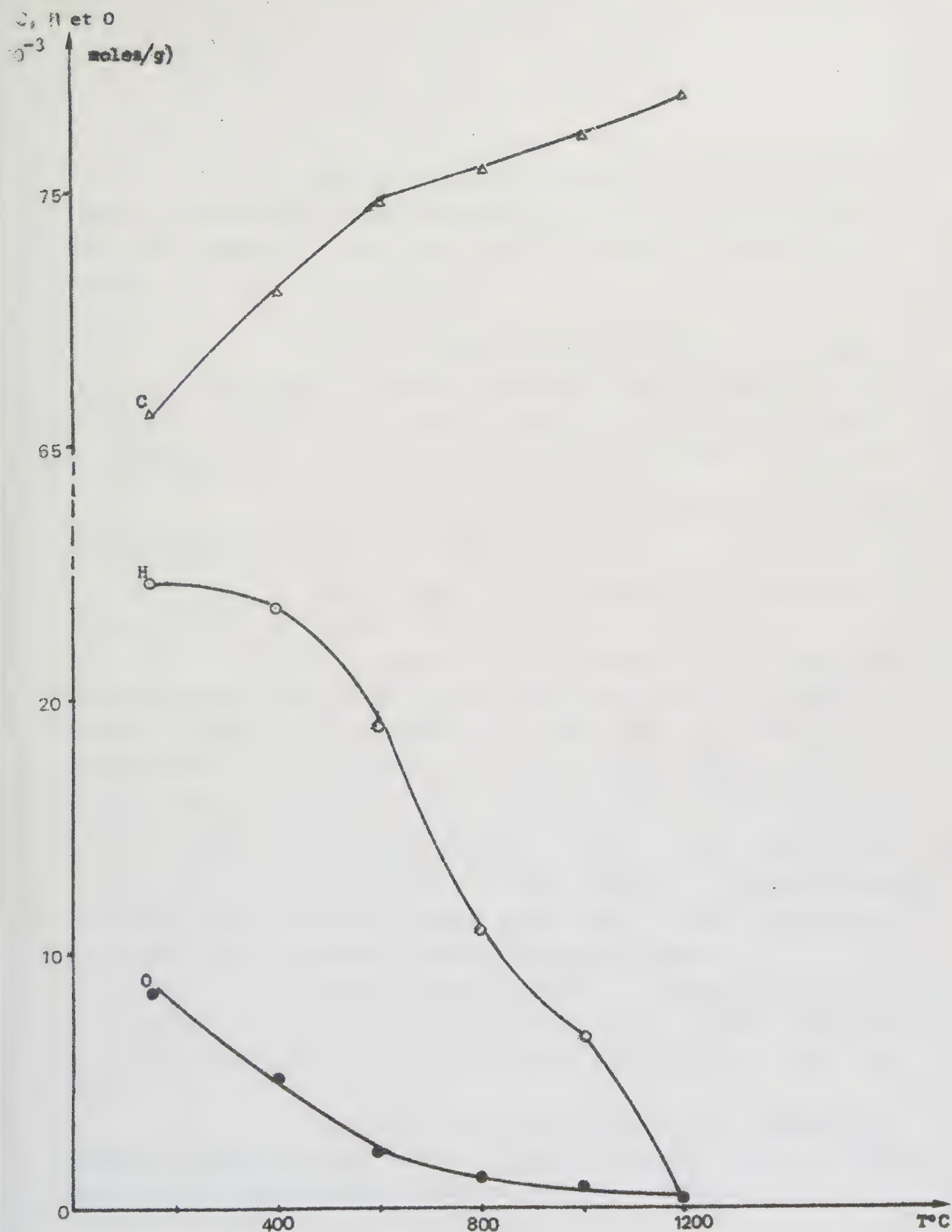


fig xx

QUANTITES DE CARBONE, D'HYDROGENE ET D'OXYGENE EXPRIMEES EN MILLIMOLES
D'ATOMES PAR GRAMME DE CHARBON EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DEGAZAGE

Nous examinerons les conséquences d'un dégazage du charbon, d'abord sur sa teneur en hydrogène, puis sur sa teneur en oxygène. Enfin, nous commenterons d'une façon générale l'ensemble des résultats de ce dosage.

α) - En ce qui concerne l'hydrogène :

. Si nous admettons qu'au-delà d'un dégazage à 150°C il ne reste plus d'espèces adsorbées physiquement, après un dégazage à 800°C, le charbon n'a perdu qu'un peu plus de la moitié de son hydrogène chimisorbé : 11 millimoles d'atomes d'hydrogène restent sur le charbon dégazé à 800°C contre 24,5 sur celui dégazé à 150°C (tableau VI et figure XX).

. Il faut dégazer à une température de 1200°C pour qu'il ne reste plus que des traces d'hydrogène sur le charbon.

Ces deux remarques nous suggèrent que les complexes faisant intervenir l'hydrogène sont très stables.

. On constate un point d'inflexion sur la courbe représentant le nombre de millimoles d'atomes d'hydrogène présents par gramme de charbon en fonction de la température de dégazage (figure XX). D'après cette constatation, on peut se demander s'il n'existe pas deux sortes de complexes faisant intervenir l'hydrogène : l'un n'étant pas stable au-delà de 800°C et s'éliminant progressivement de 150°C à cette température, l'autre, très stable et ne commençant à se décomposer qu'au-delà de 800°C. La courbe est peut-être la résultante de deux autres courbes : l'une représentant la désorption d'hydrogène lié au charbon de façon relativement peu stable, l'autre, la désorption d'hydrogène lié à la substance carbonée de façon très stable.

Mais on peut penser aussi que l'hydrogène partant au-delà de 800°C est de l'hydrogène situé, non pas à la surface du charbon, mais à l'intérieur de la masse dans ce que PURI (28) appelle des "pores capillaires très étroits".

Quoi qu'il en soit, les résultats de ces dosages nous prouvent, si besoin en était, qu'il se dégage de l'hydrogène au-delà de 600°C, bien qu'on ne caractérise plus d'eau dans les produits gazeux.

β) - En ce qui concerne l'oxygène :

. Contrairement à l'hydrogène, dès 800°C, il reste très peu d'oxygène chimisorbé sur le charbon.

. A 1200°C, le charbon contient cependant encore de l'oxygène.

Ces remarques tendent à montrer que l'oxygène, ou du moins une grande partie de cet élément chimisorbé sur le charbon, n'est pas stable au-delà de 800°C. Par contre, la petite partie restant au-delà de cette température est très stable.

γ) - En ce qui concerne l'ensemble des résultats :

. Les résultats de ces dosages concordent assez bien avec ceux obtenus lors de l'analyse des produits gazeux en ce qui concerne l'oxygène : 17,8 et 16,6 millimoles d'atomes par gramme respectivement pour le charbon brut : accord acceptable si l'on tient compte de l'imprécision des analyses.

. L'hydrogène semble lié, en moyenne, de façon beaucoup plus stable que l'oxygène. Par exemple, à 600°C, près de 75 % de l'oxygène initial est déjà éliminé et seulement 20 % environ de l'hydrogène total. Il en résulte que, par dégazage, la teneur en hydrogène croît par rapport à la teneur en oxygène (tableau VII), (figure XXI).

. Enfin, et ceci est très important, le charbon actif étudié contient une proportion très importante d'atomes "étrangers" (autres que le carbone). Par exemple, sur le charbon dégazé à 150°C, c'est-à-dire débarrassé de l'eau et du dioxyde de carbone adsorbé physiquement, pour un atome de carbone, il y a 0,37 atome d'hydrogène et 0,13 atome d'oxygène, c'est-à-dire que sur trois atomes, deux seulement sont du carbone : ces éléments sont en proportion telle qu'ils pourraient très bien jouer le rôle de réactifs dans une réaction en présence du charbon. Cette hypothèse ne peut pas être éliminée à priori.

e) - Mesures du paramagnétisme

Nous avons vu que les propriétés paramagnétiques attachées à la présence des fonctions superficielles et à leur nature sont en relation avec les propriétés catalytiques des charbons actifs. Il nous a donc paru indispensable d'étudier l'évolution du nombre de centres paramagnétiques en fonction de la température de dégazage. Les déterminations expérimentales ont été faites au laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de la Faculté des Sciences par Madame CERUTTI. Elles

TABLEAU VII

Température de dégazage du charbon	$\frac{N_H}{N_C}$	$\frac{N_O}{N_C}$	$\frac{N_H}{N_O}$	$\frac{N_O}{N_H}$	$\frac{N_O + N_H}{n_C}$
Charbon non dégazé	0,63	0,30	2,10	0,67	0,93
150°C	0,37	0,13	2,91	0,34	0,50
400°C	0,33	0,075	4,44	0,23	0,40
600°C	0,26	0,03	8,18	0,12	0,29
800°C	0,15	0,02	8,13	0,12	0,17
1000°C	0,09	0,01	7,66	0,13	0,10
1200°C	0	0,006			0,01

Rapports molaires des éléments, pris deux à deux, présents
dans les échantillons de charbon

N_H = nombre d'atomes d'hydrogène

N_C = nombre d'atomes de carbone

N_O = nombre d'atomes d'oxygène

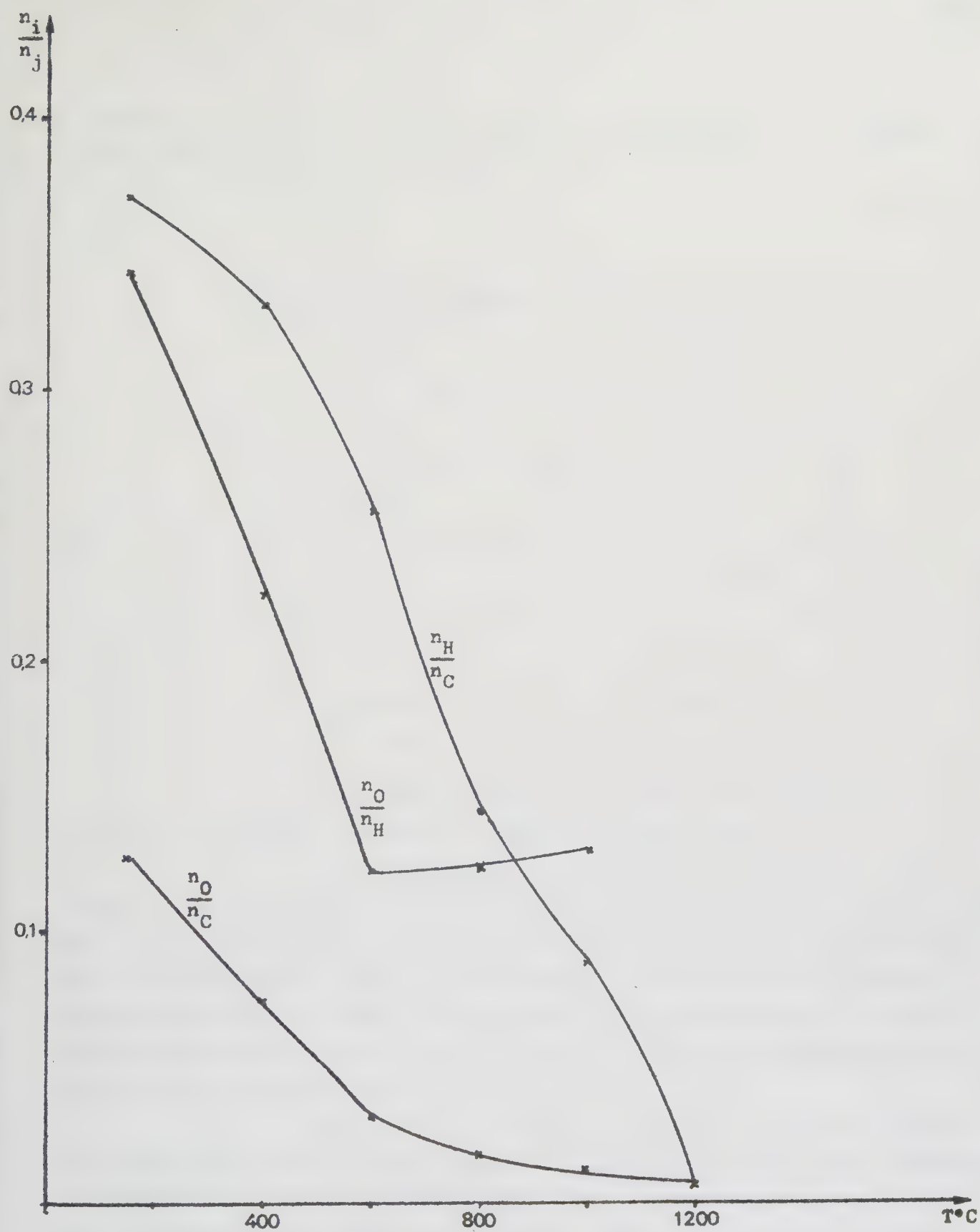


fig XXI

consistent en mesures de résonance paramagnétique électronique. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Température de dégazage :	Nombre de centres par gramme
150°C	$4 \cdot 10^{19}$
400°C	$3,5 \cdot 10^{19}$
600°C	$1 \cdot 10^{19}$
800°C	pas de signal
1000°C	pas de signal
1200°C	$2 \cdot 10^{19}$

Trois points importants méritent d'être soulignés, à propos de ces résultats, suivant les domaines de températures :

α) La décroissance du nombre de centres paramagnétiques de 150° à 600°C. Ce résultat est en contradiction avec ceux que nous avons relevés dans la littérature (voir page 44) à propos des carbones dits de "basses températures" pour lesquels on observe un accroissement initial du nombre de centres paramagnétiques avec la plus haute température de traitement (H.T.T.). Ce nombre passe par un maximum pour une H.T.T. de l'ordre de 600°C, les variations portant sur plusieurs (3 ou 4) puissances de 10.

Dans le cas du charbon étudié ici, le nombre de centres est pratiquement constant dans ce domaine : la décroissance est à peine supérieure à l'imprécision des mesures. On peut trouver deux interprétations à ce fait : ou le charbon BDH a un comportement original, ce qui n'est pas à exclure, mais on ne connaît rien des causes de ce comportement, ou alors, on peut penser qu'au cours de son élaboration par une méthode que le fournisseur a refusé de nous préciser, le charbon a subi un traitement à une température au moins égale à 600°C : la H.T.T. ne se confondrait pas alors avec la température de dégazage.

Nous ne pouvons pas trancher. Mais cela n'est pas fondamental ; le point le plus important nous paraît être la variation, suivant la loi de Curie, de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température pour ces mêmes échantillons. Il est admis qu'il s'agit d'un paramagnétisme de centres localisés (le centre appartient à un atome ou à une molécule).

β) Absence de signal des échantillons dégazés à 800°C et à 1000°C :

Pour interpréter ce résultat, nous nous baserons sur l'analyse bibliographique de A. MARCHAND (17) que nous citons textuellement : "Pour des H.T.T. supérieures à 700°C environ, le nombre de centres paramagnétiques paraît diminuer : il faut dire "paraît" car la raie s'élargit beaucoup et devient rapidement inobservable et il n'est pas absolument certain que la susceptibilité (qui est proportionnelle à l'aire de la raie) devienne absolument nulle. Toutefois, des mesures de magnétisme statique confirment, au moins pour les échantillons étudiés par cette méthode, la disparition du paramagnétisme vers 900°C ou 1000°C".

Compte-tenu qu'un élargissement progressif de la raie de 150°C à 600°C a été effectivement observé, nous admettons :

1. que le nombre de centres paramagnétiques n'est pas négligeable pour l'échantillon dégazé à 800°C,
2. qu'il est extrêmement faible, sinon nul, pour l'échantillon dégazé à 1000°C.

γ) La réapparition du signal pour la température de dégazage de 1200°C est tout à fait conforme à ce qui est observé sur les carbones graphitables - les renseignements bibliographiques concernant les carbones non graphitables sont extrêmement restreints (17). La variation thermique de la susceptibilité ne suit plus la loi de Curie, le paramagnétisme est celui des porteurs de charges dans les conducteurs ou les semi-conducteurs. En général, il évolue vers celui du graphite quand H.T.T. croît de 1000°C à 2500°C (17).

En résumé, nous retiendrons les hypothèses suivantes comme vraisemblables :

Les échantillons dégazés jusqu'à 800°C comportent des centres paramagnétiques localisés, en nombre de l'ordre de $10^{19}/g$.

Le charbon actif dégazé à 1000°C n'a plus de centres paramagnétiques.

Le charbon dégazé à 1200°C comporte des électrons célibataires délocalisés.

III - CONCLUSION GÉNÉRALE

L'analyse bibliographique exposée dans la première partie de ce chapitre nous a permis de connaître, mais d'une façon générale, les facteurs du charbon actif susceptibles d'être responsables de son comportement particulier dans les réactions de formation des oxychlorures de molybdène à partir de MoO_2 , MoO_3 ou MoO_2Cl_2 .

Elle nous a également fait voir que si certains d'entre eux sont relativement faciles à définir pour un charbon donné, comme par exemple l'aire B.E.T. ou le nombre de centres paramagnétiques, il en est d'autres, comme les fonctions chimiques superficielles qui sont mal connues, donc difficiles à déterminer.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons plus particulièrement étudié ces propriétés sur le charbon actif dont nous disposions.

Nous avons étudié ces paramètres, non seulement sur le charbon brut, mais aussi sur des échantillons dégazés à différentes températures. Nous connaissons donc, plus ou moins bien selon les cas, la façon dont évoluent ces paramètres en fonction de la température de dégazage.

Maintenant que nous connaissons les conséquences des dégazages du charbon sur ses propriétés intrinsèques susceptibles d'avoir une influence dans les réactions de formation des oxychlorures de molybdène, il reste donc à examiner les conséquences de ces dégazages sur le comportement du charbon dans ces réactions, ou, plus exactement, dans la réaction de transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 que nous avons retenue.

Connaissant alors les conséquences des dégazages, d'une part sur les propriétés intrinsèques du charbon, d'autre part sur ses propriétés vis à vis de la réaction de conversion de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 , nous serons peut-être en mesure d'établir une corrélation entre celles-ci et celles-là. Evidemment, cette corrélation serait beaucoup plus facile à établir si nous pouvions faire varier les paramètres du charbon indépendamment les uns des autres. Mais, dès maintenant, nous pouvons énoncer que cela est impossible par le seul dégazage qui modifie toutes les propriétés, sauf toutefois l'aire spécifique.

Nous nous proposons donc "d'essayer", dans la réaction de transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 , les échantillons de charbon dégazés afin d'étudier leur comportement en fonction de la température de dégazage.

Puis, nous comparerons l'évolution des propriétés du charbon vis à vis de la réaction avec l'évolution de ses propriétés étudiées dans ce chapitre.

Nous exposerons les résultats obtenus et les conclusions que nous pensons pouvoir en tirer dans la troisième et dernière partie de ce travail.

---*---*---*---

C H A P I T R E I I I

ETUDE QUANTITATIVE DE L'INFLUENCE DU DEGAZAGE SUR L'ACTIVITE
DU CHARBON ACTIF DANS LA REACTION DE CONVERSION DE MoO_2Cl_2 en MoOCl_4
DISCUSSIONS SUR LES MECANISMES DE CETTE REACTION

-*-*-

En fonction des objectifs, dégagés des résultats exposés dans les deux premières parties de ce travail, nous comparerons l'influence du dégazage du charbon, d'une part, sur ses propriétés et, d'autre part, sur son rôle dans la réaction de transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 .

Mais avant de rapporter les résultats de cette étude comparative et les remarques qu'elle nous suggère, nous exposerons les expériences qui nous ont permis de "chiffrer" l'activité du charbon dans l'action du chlore sur MoO_2Cl_2 .

Enfin, nous discuterons, en fonction de nos connaissances sur ce sujet, des mécanismes de cette réaction.

—*—*—*—*—

I - INFLUENCE DU DEGAZAGE DU CHARBON ACTIF
BDH SUR SON ROLE DANS LA REACTION DU
CHLORE SUR MoO_2Cl_2

Nous savons déjà que dans la réaction faisant intervenir MoO_2Cl_2 , Cl_2 et le charbon actif B.D.H., un dégazage de ce dernier à 1000°C ne permet l'apparition de MoOCl_4 qu'à 280°C , alors qu'avec le charbon dégazé à 150°C , cet oxychlorure apparaît déjà à 190°C .

Mais nous ignorons comment cette température de début de réaction est modifiée lorsque la substance carbonée a subi des dégazages à des températures intermédiaires ou supérieures. De plus, nous avons vu que la température de début de réaction n'était pas un critère suffisant pour caractériser l'activité du charbon de façon précise.

Si nous voulons comparer les propriétés du charbon vis à vis de cette réaction avec ses propriétés étudiées dans la partie précédente, en vue de mettre en évidence les facteurs responsables de son rôle particulier dans l'apparition de MoOCl_4 , cela suppose que nous disposions d'un critère expérimental, définissant sans ambiguïté l'activité du charbon, en fonction de sa température de dégazage.

Nous décrirons d'abord la mise au point des expériences réalisées à cet effet, puis nous donnerons les résultats et les remarques qu'elles nous suggèrent.

1°/ - Expériences :

a) - But :

Pour caractériser de façon précise le rôle du charbon, en fonction des traitements subis, dans l'action du chlore sur MoO_2Cl_2 , nous avons imaginé des essais dont le but était de fournir :

- . la température d'apparition de MoOCl_4 ,
- . la nature des gaz accompagnant cette réaction,
- . le rendement de cette réaction.

Mais remarquons de suite que le rendement que nous avons déterminé dans ces essais n'est pas le rendement dit "théorique", c'est-à-dire le rendement à l'équilibre, défini comme étant le quotient de la quantité de produit réellement fabriqué par celle qui aurait été préparée si la réaction avait été totale, mais un rendement pratique, appelé par certains auteurs

"rendement horaire". Il est déterminé, non pas à l'équilibre, mais pour une durée de réaction finie et choisie arbitrairement.

Ce rendement, contrairement au "rendement théorique qui est une grandeur thermodynamique, est une grandeur cinétique car il dépend bien sûr de la vitesse de la réaction.

Ce rendement était commode à déterminer et, de plus, nous permettait de "chiffrer" le rôle des différents échantillons de charbons dans la réaction de transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 .

b) - Principe :

Ces essais consistaient :

- d'abord à synthétiser MoO_2Cl_2 par action du chlore sur MoO_2 chauffé à 190°C . Nous avons vu en effet dans la première partie de ce travail que, dans ces conditions, il ne se formait que MoO_2Cl_2 ,

- ensuite, on faisait passer MoO_2Cl_2 et le chlore sur l'échantillon de charbon chauffé à la température désirée.

Le temps de réaction entre MoO_2Cl_2 et le charbon était le même dans tous les essais, c'est-à-dire quel que soit le dégazage préalable du charbon.

c) - Mise en oeuvre :

Pour réaliser les objectifs de cette étude, nous avons effectué deux genres d'essais :

- l'un consistant à étudier l'activité du charbon dans l'action du chlore sur MoO_2Cl_2 à température variable. Il nous permettait, à la fois, de connaître, en fonction de la température de dégazage du charbon, la température de début de réaction, la nature du gaz précédant ou accompagnant la réaction et le "rendement horaire",

- l'autre destiné à vérifier que l'activité relative des différents échantillons de charbon était indépendante de la température de réaction.

α) Essais entre deux températures :

Nous n'insisterons pas sur le montage utilisé, étant donné que c'est celui déjà décrit dans la première partie et dont le schéma de principe est reproduit à la page 18.

Les échantillons de charbon utilisés étaient ceux obtenus lors des dégazages décrits au chapitre précédent.

Etant donné que ces échantillons étaient à un certain moment au contact de l'air, ils étaient susceptibles d'adsorber physiquement les gaz atmosphériques. Aussi, avant de commencer l'expérience proprement dite, nous redégazions systématiquement ces échantillons, sous courant d'hélium, à 180°C et pendant 24 heures.

Afin de travailler à surface spécifique constante, on utilisait toujours la même masse de charbon (0,3200 g), quelle que soit sa température de dégazage. Nous avons constaté en effet, lors des mesures BET, que l'aire spécifique du charbon ne variait pratiquement pas en fonction de la température de dégazage, du moins jusqu'à 1200°C.

Pour synthétiser MoO_2Cl_2 , on utilisait toujours la même quantité de MoO_2 (4,00 g).

Le débit de chlore était maintenu aussi constant que possible tout au long d'un essai et d'un essai à l'autre.

Le temps de réaction qui était le même pour toutes les expériences était déterminé par la durée de réaction entre le chlore (débit toujours constant) et le dioxyde de molybdène (masse constante d'un essai à l'autre).

. Au début de l'expérience, tout l'appareillage était sous atmosphère d'hélium.

Le four chauffant MoO_2 (four A de la figure III) était à 190°C : température nécessaire et suffisante pour que le chlore attaque cet oxyde pour donner MoO_2Cl_2 .

Le four chauffant le charbon (four B de la figure III) était à 180°C : température à laquelle on commençait l'expérience.

. Ensuite on coupait le débit d'hélium et on ouvrait celui de chlore. Dès que les premiers cristaux de MoO_2Cl_2 apparaissaient, on élevait la température du charbon, de façon linéaire (300°C/h).

. Enfin on laissait la réaction se poursuivre jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de MoO_2 .

On repérait à l'aide d'un thermocouple la température de début de réaction au moment de l'apparition de "la phase gazeuse rousse", caractéristique de la présence de MoOCl_4 . Cette température est définie à ± 5 degrés près.

Pour caractériser les gaz précédant ou accompagnant la réaction, on en prélevait des échantillons successifs quand le charbon était à environ 200°C, 250°C et 300°C, on l'analysait ensuite par spectroscopie infra-rouge.

Enfin, pour déterminer le "rendement horaire" de la réaction, on procédait de la façon suivante :

Etant donné qu'il n'était pas facile de séparer quantitativement MoO_2Cl_2 de MoOCl_4 , leurs températures de sublimation étant assez peu différentes, on récupérait, sous "boîte à gants" sèche, la plus grande quantité possible des produits solides de la réaction que l'on homogénéisait par broyage.

On dosait le molybdène sous forme de trioxyde sur la totalité du mélange par gravimétrie. Le pourcentage de trioxyde obtenu est fonction de la proportion de MoOCl_4 dans le mélange que l'on calculait de la façon suivante :

Soient x_1 et x_2 les nombres de moles respectifs de MoO_2Cl_2 et de MoOCl_4 dans 100 g de mélange. On peut déjà écrire :

$$(\text{Masse molaire de MoO}_2\text{Cl}_2) x_1 + (\text{Masse molaire de MoOCl}_4) x_2 = 100 \quad (1)$$

Soit P_{MoO_3} la masse de MoO_3 donnée par 100 g de ce même mélange, celle-ci est égale à $\frac{P_{\text{MoO}_3}}{M_{\text{MoO}_3}}$ la masse molaire de MoO_3 multipliée par le nombre de moles de ce produit, soit $x_1 + x_2$:

$$P_{(\text{MoO}_3)} = \text{masse molaire de MoO}_3 (x_1 + x_2) \quad (2)$$

A l'aide des formules (1) et (2) il était facile de déterminer x_1 et x_2 , d'où le rendement.

β) Essais à température constante :

Le mode opératoire était sensiblement le même que celui des essais précédents, mis à part que :

- . la masse de MoO_2 était de 2,0000 g,
- . la température du charbon était constante et égale à 325°C du début à la fin de la réaction.

2°/ - Résultats :

Les résultats obtenus au cours de ces essais sont résumés dans les tableaux VIII et IX et représentés par les courbes des figures XXII et XXIII. Ils nous amènent à souligner, en premier, l'importance du rôle du charbon actif dans la réaction de conversion de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 . Bien sûr, la fraction

T A B L E A U VIII

Température de dégazage	Température de début de formation de MoOCl_4	Nature des gaz détectés à la température T	MoO_3 (en g pour 100 g de mélange)	Fraction molaire de MoOCl_4	Fraction molaire de MoO_2Cl_2 non transformé
150°C	190°C	190°C → HCl 240°C { HCl COCl ₂	69,70	0,140	0,86
400°C	200°C	190°C → HCl 240°C { HCl COCl ₂	69,91	0,126	0,874
600°C	200°C	190°C → HCl 210°C → HCl 250°C → COCl ₂	69,98	0,125	0,875
800°C	200°C	190°C → HCl 250°C { COCl ₂ HCl	70,12	0,117	0,883
1000°C	280°C	210°C { 280°C { HCl 330°C {	71,51	0,045	0,964
1200°C	500°C	450°C (HCl	≈ 72,38	≈ 0	≈ 1

Résultats des essais effectués à température variable

T A B L E A U I X

Température de dégazage du charbon	MoO ₃ % (en masse)	Fraction molaire de MoOCl ₄	Fraction molaire de MoO ₂ Cl ₂ non transformé
800°C	64,95 %	0,415	0,585
1000°C	70,02 %	0,118	0,881
1200°C	≈ 72,0 %	≈ 0,01	0,99

Essais effectués à température constante : 325°C

REPORT

Date		Page	
1900	1	1	1
1901	2	2	2
1902	3	3	3
1903	4	4	4
1904	5	5	5
1905	6	6	6
1906	7	7	7
1907	8	8	8
1908	9	9	9
1909	10	10	10
1910	11	11	11
1911	12	12	12
1912	13	13	13
1913	14	14	14
1914	15	15	15
1915	16	16	16
1916	17	17	17
1917	18	18	18
1918	19	19	19
1919	20	20	20
1920	21	21	21
1921	22	22	22
1922	23	23	23
1923	24	24	24
1924	25	25	25
1925	26	26	26
1926	27	27	27
1927	28	28	28
1928	29	29	29
1929	30	30	30
1930	31	31	31
1931	32	32	32
1932	33	33	33
1933	34	34	34
1934	35	35	35
1935	36	36	36
1936	37	37	37
1937	38	38	38
1938	39	39	39
1939	40	40	40
1940	41	41	41
1941	42	42	42
1942	43	43	43
1943	44	44	44
1944	45	45	45
1945	46	46	46
1946	47	47	47
1947	48	48	48
1948	49	49	49
1949	50	50	50
1950	51	51	51
1951	52	52	52
1952	53	53	53
1953	54	54	54
1954	55	55	55
1955	56	56	56
1956	57	57	57
1957	58	58	58
1958	59	59	59
1959	60	60	60
1960	61	61	61
1961	62	62	62
1962	63	63	63
1963	64	64	64
1964	65	65	65
1965	66	66	66
1966	67	67	67
1967	68	68	68
1968	69	69	69
1969	70	70	70
1970	71	71	71
1971	72	72	72
1972	73	73	73
1973	74	74	74
1974	75	75	75
1975	76	76	76
1976	77	77	77
1977	78	78	78
1978	79	79	79
1979	80	80	80
1980	81	81	81
1981	82	82	82
1982	83	83	83
1983	84	84	84
1984	85	85	85
1985	86	86	86
1986	87	87	87
1987	88	88	88
1988	89	89	89
1989	90	90	90
1990	91	91	91
1991	92	92	92
1992	93	93	93
1993	94	94	94
1994	95	95	95
1995	96	96	96
1996	97	97	97
1997	98	98	98
1998	99	99	99
1999	100	100	100

Printed at the Government Printing Office, Ottawa, Canada

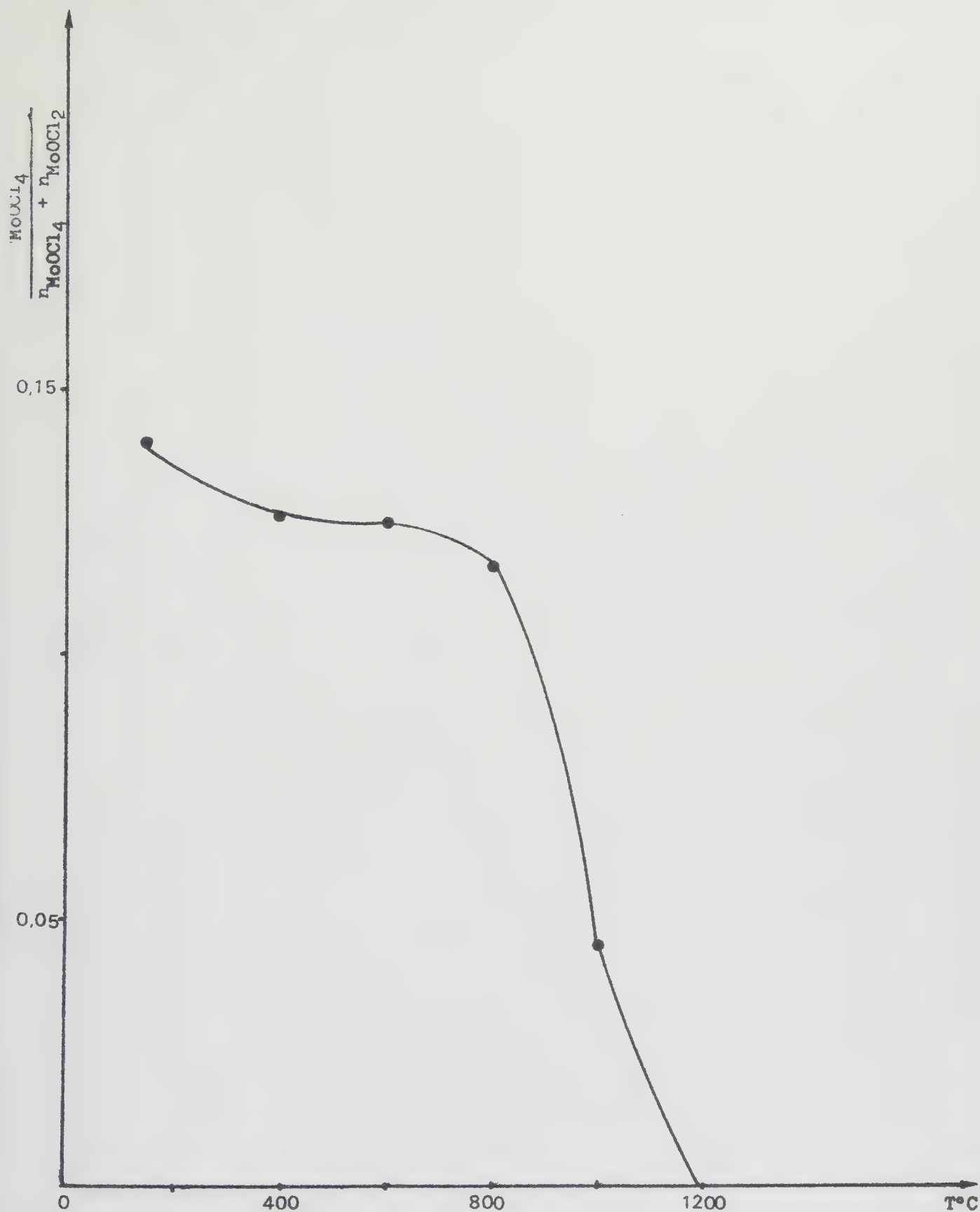


fig XXII - FRACTION MOLAIRES DE MoOCl_4
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DEGAZAGE DU CHARBON ACTIF
(essais effectués à température variable)

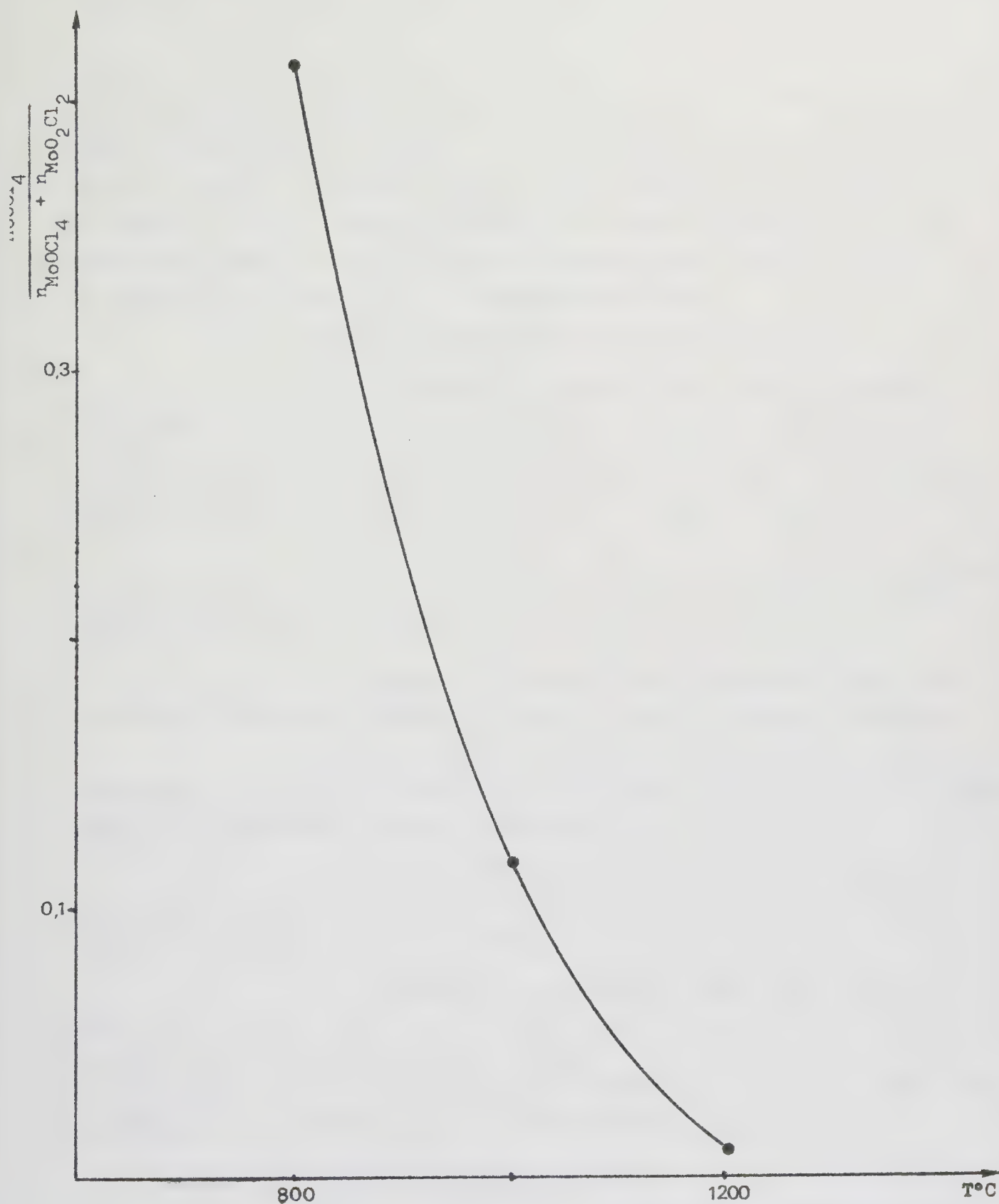


fig XXIII - FRACTION MOLAIRE DE MoOCl_4
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DEGAZAGE DU CHARBON ACTIF
 (essais effectués à 325°C)

molaire de MoO_2Cl_2 transformé est au maximum de 14 % au cours des essais à température variable, mais cela n'est pas surprenant car, alors, dans tout le domaine de températures inférieures à celle que nous avons portée dans la deuxième colonne du tableau VIII, MoO_2Cl_2 n'est évidemment pas transformé. Par contre, à 325°C, le rendement dépasse 41 % et cela est d'autant plus remarquable que le temps de contact entre les réactifs gazeux, MoO_2Cl_2 et Cl_2 , et le charbon est très court - de 5 à 6 secondes au maximum.

On doit souligner encore les faits suivants :

α) Les dégazages du charbon jusqu'à 800°C ne modifient pratiquement pas la température de début de réaction et la quantité de MoO_2Cl_2 transformé. La fraction molaire de MoOCl_4 obtenue passe de 0,140 à 0,117 avec le charbon dégazé respectivement à 150°C et à 800°C. Par contre, ces paramètres varient sensiblement lorsqu'on dégaze le charbon à 1000°C et au-delà.

Avec le charbon dégazé à 1200°C, par exemple, la température à laquelle on voit apparaître nettement MoOCl_4 est proche de 500°C (contre 200°C avec le charbon dégazé à 800°C) tandis que le rendement est voisin de 0.

Les remarques précédentes sont valables aussi bien pour les essais à température constante que pour les essais à température variable.

β) Les seuls gaz de la réaction identifiés par spectroscopie infra-rouge sont le chlorure d'hydrogène et le phosgène. En particulier, on n'observe jamais, ni de monoxyde de carbone, ni de dioxyde.

γ) Le chlorure d'hydrogène apparaît dans tous les cas : quel que soit l'échantillon de charbon et quelle que soit la température. Il apparaît bien avant la formation de MoOCl_4 .

δ) Le phosgène COCl_2 n'apparaît jamais avant la formation de MoOCl_4 , mais toujours après. Il est à noter aussi qu'on ne détecte pas ce gaz lors des essais réalisés avec des charbons dégazés à 1000°C et à 1200°C, c'est-à-dire lorsque MoOCl_4 ne se forme qu'en très faible proportion, mais on peut penser alors que COCl_2 n'est pas détectable par le procédé employé.

3°/ - Discussion des résultats :

Des remarques exposées dans le paragraphe précédent, nous pensons pouvoir en tirer les conclusions suivantes :

Ce sont les dégazages du charbon effectués à des températures supérieures à 800°C qui modifient considérablement son rôle dans l'action du chlore sur MoO_2Cl_2 (remarque α).

Etant donné que le chlorure d'hydrogène apparaît systématiquement dans tous les essais, il est à peu près certain que ce composé provient de l'attaque du chlore sur le charbon. D'ailleurs, cela a déjà été observé par PURI (30) sur d'autres substances carbonées. Il est remarquable qu'il se forme HCl, même avec le charbon dégazé à 1200°C, c'est-à-dire avec un échantillon qui ne contient plus que des traces d'hydrogène d'après les analyses élémentaires. Mais ceci a déjà été observé aussi par PURI (30), (31) qui en déduit que le chlore permet l'élimination de l'hydrogène à des températures beaucoup plus basses que les dégazages sous vide.

Quoi qu'il en soit, étant donné que ce composé apparaît même avant la formation de MoOCl_4 , on peut penser qu'il ne joue pas de rôle dans la réaction proprement dite. (Quelques expériences simples, qui n'ont pas été réalisées dans le cadre de ce travail, devraient permettre de vérifier ce point.)

D'après la dernière remarque, COCl_2 apparaît, d'une part comme le seul produit d'oxydation du carbone, et d'autre part lié à la formation de MoOCl_4 .

Donc, tout laisse à penser que COCl_2 est un produit de la réaction dont le bilan global serait :



Cette équation, comme toute équation de bilan, ne traduit pas les étapes intermédiaires de la réaction : elle ne nous renseigne pas sur les mécanismes de la réaction et semble considérer le charbon utilisé comme du carbone.

Or, ces essais prouvent de façon indiscutable que le carbone est loin d'être le seul en cause puisque le rendement en MoOCl_4 varie en fonction de la température de dégazage du charbon.

Cependant, si cette équation n'est pas à même de nous fournir des renseignements quant aux facteurs responsables du rôle du charbon dans cette réaction, autres que le carbone, les résultats obtenus lors de l'étude du charbon actif peuvent peut-être nous fournir quelques éléments de réponse. Dans ce but, nous consacrerons le paragraphe suivant à comparer l'évolution de la surface spécifique, de la quantité des espèces chimisorbées et du nombre de centres paramagnétiques en fonction de la température de dégazage et celle de son rôle dans l'action du chlore sur MoO_2Cl_2 .

II - RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES DU CHARBON ACTIF DEGAZE A DIVERSES TEMPERATURES ET SON ACTIVITE DANS LA REACTION DU CHLORE SUR MoO_2Cl_2

De l'étude sur l'influence du dégazage du charbon dans l'action du chlore sur MoO_2Cl_2 , il ressort, entre autres, que c'est à partir d'un dégazage à 1000°C que le charbon perd en grande partie ses propriétés vis-à-vis de cette réaction et que même un dégazage à 800°C ne modifie pas sensiblement son rôle dans cette réaction.

Ceci suppose donc que les facteurs responsables de ce rôle particulier du charbon actif sont éliminés principalement par des dégazages à des températures supérieures à 800°C.

Toutefois, il est remarquable que le charbon traité à cette température ait pratiquement la même activité dans la réaction du chlore sur MoO_2Cl_2 que l'échantillon dégazé à 150°C (rendement de 0,12 contre 0,14). En effet, dégazé à 800°C, il a perdu plus de la moitié de son hydrogène (11,06 millimoles d'atomes/g contre 24,65) et presque le $\frac{6}{7}$ de son oxygène (1,36 contre 8,46 millimoles d'atomes/g) par rapport à l'échantillon traité à 150°C. La quantité des espèces chimisorbées n'intervient donc pas ou peu dans le rendement de la réaction. Le calcul suivant le montre bien :

Considérons l'essai réalisé à température constante (325°C) avec le charbon dégazé à 800°C (page 93) : cet essai a été réalisé avec 2 g de dioxyde de molybdène ; 40 % du dioxydichlorure formé a été transformé en oxy-tétrachlorure ; c'est-à-dire qu'on a formé $6,25 \cdot 10^{-2}$ mole de MoOCl_4 et cela avec 0,32 g de charbon contenant $11 \cdot 10^{-3}$ mole d'atomes d'hydrogène et $1,4 \cdot 10^{-3}$ moles d'oxygène par gramme (tableau VI - page 74).

Si on calcule les rapports du nombre de moles de MoOCl_4 formées au nombre de moles d'hydrogène ou d'oxygène contenues dans la masse de charbon mise en jeu, on trouve respectivement : 18,5 et 150.

Ce résultat nous amène à rejeter l'hypothèse consistant à attribuer un rôle de réactifs aux espèces chimisorbées et, par conséquent, à admettre que le rôle du carbone comme réactif (réducteur) indépendant de la nature du charbon, se double, dans le cas du charbon actif étudié, d'un rôle de

catalyseur. HEUBEL (4) avait déjà admis, implicitement tout au moins, ce double rôle en supposant que le chlore est activé par adsorption sur le charbon. De même, un groupe de chercheurs japonais (38), étudiant la formation de POCl_3 , admettent que le carbone est aussi bien catalyseur que réducteur dans la chloruration de l'oxyde de phosphore V.

Ce rôle résulte de la présence de centres probablement liés à des fonctions chimiques superficielles dont nous ignorons la nature, mais dont nous pouvons dire qu'elles sont très stables puisqu'elles ne seraient pas détruites par un chauffage de 24 heures à 800°C .

Ce qui précède amène à poser la question suivante : quels sont les paramètres caractéristiques de ces centres actifs ? Pour tenter d'y répondre, nous allons rechercher parmi les paramètres étudiés au chapitre précédent si l'un d'eux est nécessaire, sinon suffisant, à l'activité du charbon dans la réaction.

A ce propos, nous avons fait les constatations suivantes :

1°/ - Constatations :

a) En ce qui concerne l'oxygène chimisorbé :

Nous avons vu que le charbon dégazé à 800°C est très défavorisé en ce qui concerne sa teneur en oxygène par rapport au charbon dégazé à 150°C , (environ 7 fois moins d'oxygène sur l'échantillon traité à 800°C que sur celui dégazé à 150°C).

Et pourtant, le rendement de la réaction avec la substance carbonée dégazée à 800°C est pratiquement le même que celui déterminé avec l'échantillon traité à 150°C (0,117 contre 0,14).

De plus, bien qu'il reste encore un peu d'oxygène sur le charbon traité à 1200°C (à peine moins que la moitié de la quantité présente sur le charbon dégazé à 800°C), la quantité de MoO_2Cl_2 transformé en MoOCl_4 avec ce charbon est pratiquement nulle dans les conditions de nos expériences.

b) En ce qui concerne l'hydrogène chimisorbé :

La première constatation, la plus évidente, est que le rendement en MoOCl_4 est nul ou pratiquement nul avec l'échantillon de charbon dégazé à 1200°C , c'est-à-dire avec un charbon ne contenant plus que des traces d'hydrogène.

On peut remarquer aussi sur la courbe représentant la quantité d'hydrogène présent sur le charbon actif BDH, en fonction de sa température de dégazage, un point d'inflexion à la température de 800°C. Cette courbe pourrait donc être considérée comme la résultante de deux autres : l'une représentant l'hydrogène inactif dans la réaction qui nous intéresse et désorbé à relativement basse température, l'autre représentant le départ de l'hydrogène actif et partant en quantité importante à partir des dégazages effectués à des températures supérieures à 800°C.

Enfin, il est à noter que le charbon dégazé à 800°C contient encore presque la moitié de la quantité de l'hydrogène présent sur la substance carbonée traitée à 150°C (contre 1/7 dans le cas de l'oxygène).

c) En ce qui concerne les centres paramagnétiques :

Nous résumerons ici les conclusions que nous avons tirées de nos résultats expérimentaux d'une part, et d'une analyse bibliographique d'autre part : le charbon traité à des températures ne dépassant pas 800°C comporte des centres paramagnétiques localisés. Ceux-ci disparaissent par traitement à des températures plus élevées tandis qu'apparaît un paramagnétisme de porteurs libres.

La confrontation de ces conclusions avec les résultats expérimentaux concernant la formation de MoOCl_4 en présence des charbons dégazés fait apparaître une corrélation entre le nombre de centres paramagnétiques localisés et l'activité des charbons, dans la réaction, activité qui devient pratiquement nulle après dégazage au-delà de 800°C.

2°/ - Discussion :

D'après les constatations qui viennent d'être faites, il semble que l'oxygène chimisorbé n'a pas un rôle déterminant dans la réaction entre le chlore et MoO_2Cl_2 .

Par contre, il apparaît une relation très nette entre le nombre de centres paramagnétiques localisés et l'activité du charbon dans cette même réaction. Toutefois, nous avons fait un rapprochement entre la présence d'hydrogène chimisorbé et l'activité du charbon. Nous admettons que le nombre de centres paramagnétiques est incapable, à lui seul, de justifier l'activité d'un charbon. En effet, les mesures de R.P.E. sur le sphéron 6 révèlent un nombre de centres paramagnétiques ($4 \cdot 10^{20}/\text{g}$) supérieur à celui du charbon BDH dégazé à 150°C.

Cependant, nous avons noté que son activité dans la réaction étudiée est du même ordre que celle du charbon dégazé à 1000°C.

De plus, la teneur en hydrogène de ce dernier charbon est du même ordre de grandeur que celle du sphéron (1,45 % et 0,95 % respectivement).

Inversement, nous admettons que la présence d'hydrogène seul est insuffisante pour justifier l'activité du charbon. Dans ce but, nous nous reporterons, une fois de plus, aux travaux de PURI (30, 31) déjà cités.

Cet auteur a constaté que l'hydrogène présent sur différents échantillons de charbon semblait favoriser, d'une part la fixation de chlore sur ces charbons, d'autre part la chloruration du toluène.

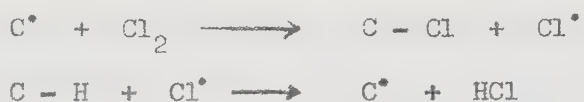
Nous avons déjà fait mention, dans la deuxième partie de ce mémoire, de la relation que remarquait PURI entre la quantité maximale de chlore fixé par différentes substances carbonées et leur teneur initiale en hydrogène, (page 57). Nous allons reproduire maintenant ses résultats concernant la chloruration du toluène, résultats obtenus en faisant passer des vapeurs d'hydrocarbure sur du charbon chauffé à 300°C, (PURI note que la chloruration est nulle en l'absence de charbon).

Charbon	H ₂ présent sur le charbon en m.eq/g	Halogénéation %
Charbon de sucre original	33,81	22
Charbon de sucre dégazé à 1200°C	10,21	6
Charbon de noix de coco original	20,31	18
Charbon de noix de coco dégazé à 1200°C	6,20	4
Charbon traité au chlore à 1000°C	0	0

Le pourcentage d'halogénéation exprime la quantité de toluène transformé en chlorotoluène, chlorure de benzyle et chlorure de benzyldène.

Etant donné que l'hydrogène chimisorbé sur les charbons favorise, d'une part la fixation de chlore sur ces charbons et d'autre part la chloruration du toluène, réaction que l'on admet généralement comme étant radicalaire, PURI en déduit que "l'hydrogène facilite la fixation de chlore par suite de la formation de chlore atomique".

Autrement dit, lorsqu'on chlore un charbon, il y a apparition de chlore radicalaire et la quantité de ces atomes est d'autant plus importante que le charbon contient plus d'hydrogène chimisorbé. Mais alors, dans ce cas, la présence d'hydrogène chimisorbé n'est certainement pas une condition suffisante. Les courbes représentant la quantité de chlore fixé sur deux charbons différents, en fonction de leur teneur initiale en hydrogène, en est une preuve (chapitre II, figure XI). Pour expliquer ce fait, PURI admet que l'hydrogène n'est pas lié de la même façon dans les différents échantillons et également qu'une partie de cet élément peut ne pas être accessible au chlore. Mais, ne pourrait-on pas penser que la fixation de chlore est tributaire à la fois de l'hydrogène chimisorbé et de centres paramagnétiques. On pourrait imaginer alors la fixation suivant un schéma réactionnel de ce type :



Ce schéma expliquerait la présence nécessaire, mais non suffisante, de l'hydrogène, tout en conservant l'hypothèse émise par PURI de la formation d'atomes de chlore.

En résumé, nous retenons des analyses précédentes les hypothèses suivantes :

Dans la réaction de formation de MoOCl_4 à partir de MoO_2Cl_2 , le charbon BDH joue à la fois le rôle de réducteur et le rôle de catalyseur.

L'activité catalytique résulte de la présence simultanée de centres paramagnétiques et d'hydrogène chimisorbé.

Indépendamment alors des questions que l'on peut se poser sur la structure des centres paramagnétiques d'une part, et des centres hydrogénés en cause d'autre part (sont-ils ou non distincts les uns des autres ?), nous allons envisager, dans la troisième partie de ce chapitre, les mécanismes de la réaction sur la base des hypothèses précédentes.

III - DISCUSSIONS SUR LES MECANISMES DE LA REACTION ENTRE LE CHLORE, MoO_2Cl_2 ET LE CHARBON ACTIF BDH

Nous nous proposons donc de rechercher ce que les hypothèses retenues plus haut impliquent, concernant les mécanismes de la réaction du chlore sur MoO_2Cl_2 en présence de charbon actif, en tenant compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

D'après ceux-ci, nous savons que lors de cette réaction il apparaît systématiquement du chlorure d'hydrogène, quelle que soit la température de réaction, quelle que soit la température de dégazage du charbon, qu'il y ait ou non formation de MoOCl_4 . Nous en avons conclu, sous réserve de vérifications, que HCl ne joue par un rôle fondamental. Cependant, on retiendra ce fait car la formation de HCl est reconnue comme étant radicalaire et PURI (31) l'admet: d'après lui, le dégagement de HCl (provenant du chlore et de l'hydrogène chimisorbé) s'accompagne de la formation de chlore atomique.

Nous avons vu également qu'il se forme du phosgène comme seul produit d'oxydation du carbone détecté dans cette réaction. Cela nous a conduit à admettre le bilan suivant :



Or, la formation de COCl_2 est, elle aussi, admise comme étant radicalaire.

Par ailleurs, COCl_2 est lui-même dissociable suivant le mécanisme admis :



Lors de la réaction de transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 , il y a donc apparition de deux composés dont les mécanismes de formation sont admis comme étant radicalaires ; de plus, le charbon porte des centres paramagnétiques dont la présence est liée à la formation de MoOCl_4 . Comme ceux-ci sont susceptibles de donner naissance à des radicaux libres, nous admettons que la réaction de MoO_2Cl_2 avec le chlore est, elle aussi, une réaction radicalaire.

Pour confirmer cette hypothèse, il nous paraît opportun de rapporter ici les faits suivants :

Nous avons vu (page 26) que l'action du chlore sur un mélange de dioxyde de molybdène et de charbon actif dégazé à 150°C permet la formation de MoO_2Cl_2 à 190°C, puis de MoOCl_4 vers 250°C. Mais, si nous faisons passer sur ce mélange solide, à la fois du chlore et du chlorure d'iode ICl en phase gazeuse, on constate qu'il ne se forme plus que MoO_2Cl_2 et cela jusqu'à 600°C. Enfin, si l'on fait passer ICl seulement à 400°C, c'est-à-dire à une température où, en l'absence de ce réactif, il se forme déjà MoOCl_4 en quantité importante, la phase gazeuse rousse, caractéristique de la présence de MoOCl_4 , disparaît totalement. Mais elle réapparaît dès que cesse le passage d' ICl . Or, il est admis que ICl est un inhibiteur de radicaux libres.

Maintenant, la question que l'on est amené à se poser est la suivante : la réaction est-elle une réaction en chaîne comme on l'admet généralement d'une réaction radicalaire ?

Pour y répondre, nous nous appuierons sur les faits suivants :

D'une part, avec le charbon dégazé à 800°C, le rapport molaire de MoOCl_4 , formé au cours d'un essai, à l'hydrogène chimisorbé est de l'ordre de 20, nous l'avons déjà vu.

D'autre part, avec le charbon dégazé à 400°C cette fois, le rendement que nous avons observé ($\sim 13\%$) correspond à la transformation d'un nombre de molécules MoO_2Cl_2 plus de 60 fois supérieur au nombre de centres paramagnétiques.

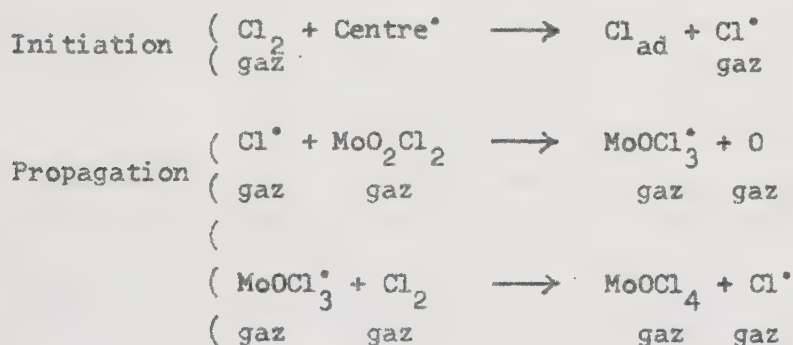
Ayant admis que ce sont précisément des centres hydrogénés et des centres paramagnétiques qui sont simultanément responsables de la formation de MoOCl_4 , nous pouvons supposer logiquement que la réaction est une réaction en chaîne. (Nous ne prétendons pas, cependant, avoir indiqué plus haut la longueur de ces chaînes ; les essais que nous avons réalisés ne nous le permettent pas. Pour y parvenir, il faudrait connaître, pour un gramme d'un charbon donné, à une température donnée, la masse maximale de MoO_2Cl_2 qui peut être transformée).

Ayant admis que la réaction est une réaction en chaîne, nous sommes amené alors à rechercher sur quelle particule peut porter l'initiation et quels sont les mécanismes de propagation qui en découlent. Nous allons considérer successivement l'initiation sur des molécules Cl_2 et l'initiation sur des molécules MoO_2Cl_2 . Evidemment, nous ne prétendons pas donner une réponse définitive à la question des mécanismes, les informations dont nous disposons ne nous le permettent

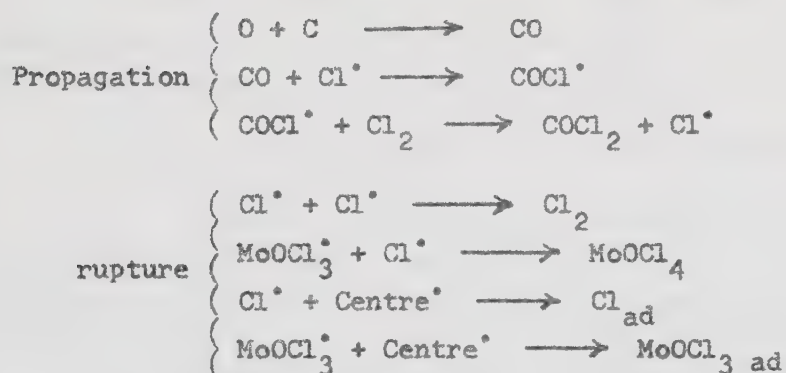
pas, mais nous soulignerons ce qu'implique chacune des hypothèses en vue de dégager des pistes de recherche ultérieures.

1°/ - L'initiation porte sur le chlore :

Si l'on suppose que dans la réaction entre le chlore, MoO_2Cl_2 et le charbon actif, c'est le chlore atomique la particule initiale, on peut imaginer le mécanisme radicalaire en chaîne suivant*:



Avec



Ce sont des réactions en chaînes droites qui donnent naissance à autant de radicaux qu'elles en consomment.

Si les chaînes sont longues, le rendement en MoOCl_4 peut donc être très grand par centre.

En ce qui concerne les réactions de rupture, ce n'est pas un problème fondamental et il y en a nécessairement, les réactions ci-dessus ne sont proposées qu'à titre indicatif.

* Les symboles Cl_{ad} ou $\text{MoOCl}_{3\text{ad}}$ etc ... représentent des particules adsorbées chimiquement, c'est-à-dire associées par des liaisons covalentes à des atomes superficiels du charbon.
Le symbole $\text{Centre}^\bullet$ représente un "centre actif" dans l'activité catalytique du charbon, ce centre est supposé être un centre paramagnétique localisé.

Le mécanisme envisagé est cohérent :

. Avec l'hypothèse de HEUBEL (4) qui admet que c'est le chlore activé par adsorption sur le charbon qui permet l'attaque du chlore sur l'oxyde à une température beaucoup plus basse que s'il n'y avait pas de substance carbonée.

. Avec nos propres résultats : à savoir que ce n'est pas le chlore adsorbé lui-même qui serait une forme intermédiaire active. En effet, nous avons vu dans la première partie de ce travail (page 27) que le fait de chlorer le charbon dans les meilleures conditions pour qu'il s'en fixe la quantité maximale ne favorise pas la transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 .

. Avec le fait que l'oxygène moléculaire ne serait pas capable d'expliquer la vitesse de réaction relativement importante entre l'oxygène et le carbone à des températures de l'ordre de 200°C . Déjà HEUBEL (4) avait été obligé d'admettre qu'il se formait, lors de l'action du chlore sur l'oxyde de fer III, de l'oxygène actif pour expliquer la rapidité de la réaction entre le carbone et l'oxygène à ces températures. Avec le mécanisme proposé, la formation intermédiaire d'oxygène atomique serait sans doute à même d'expliquer la rapidité avec laquelle se combine cet élément avec le carbone. (Ce point nous paraît très important et demande des vérifications expérimentales).

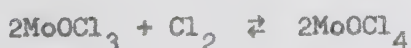
. Avec la formation de COCl_2 , bien sûr.

. Avec la formation du pentachlorure de molybdène qui peut apparaître dans certaines conditions (d'après MATSUSAKI et Coll. (5)). En effet, en plus des mécanismes proposés, on peut admettre comme réaction secondaire :



De plus, ce mécanisme est en accord avec l'hypothèse de FURI qui admet que l'adsorption de chlore s'accompagne de la formation de chlore atomique.

Enfin, la formation intermédiaire de MoOCl_3 est tout à fait plausible. En effet, d'une part, CAMELOT (7) a montré que l'action du brome sur le mélange de trioxyde de molybdène et du charbon actif utilisé ici conduit à la formation de MoO_2Br_2 et de MoOBr_3 en proportions pratiquement égales. Mais MoOBr_3 est stable en présence de brome, alors que MoOCl_3 (qui peut être obtenu par d'autres méthodes) est instable en présence de chlore ; il donne précisément MoOCl_4 , d'après GLUKHOV et ELISSEV (35), suivant la réaction :



D'autre part, on doit admettre que cette réaction est radicalaire si, avec LARSON et MOORE (36), on l'admet pour la réaction inverse (ces auteurs ont montré que MoOCl_4 se décompose photochimiquement en MoOCl_3 et Cl_2) et donc, la formation de MoOCl_3 comme intermédiaire est, non seulement plausible, mais tout à fait cohérente avec l'ensemble de nos hypothèses.

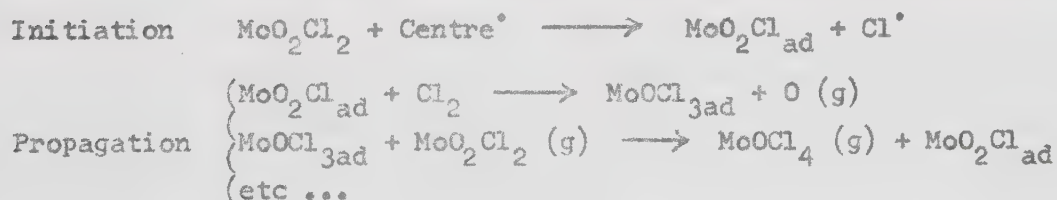
Cependant, l'initiation par des atomes de chlore $\text{Cl}^\bullet$ n'est pas la seule à envisager. En effet, s'il en était ainsi, pourquoi alors MoOCl_4 ne se forme-t-il pas en même temps que HCl dont l'apparition implique la présence de chlore atomique dans le milieu réactionnel. Nous allons donc considérer l'initiation à partir de MoO_2Cl_2 .

2° - L'initiation porte sur MoO_2Cl_2 :

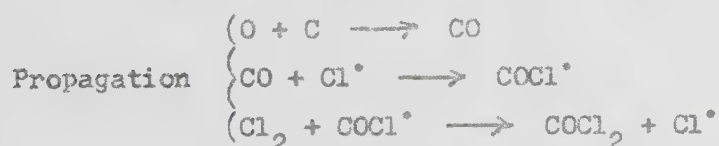
Cette seconde possibilité a des conséquences plus complexes que la précédente. En effet, avec l'initiation par des molécules Cl_2 , on voit mal quelles pourraient être les particules initiales autres que des atomes $\text{Cl}^\bullet$. Pour MoO_2Cl_2 , ce n'est pas aussi simple et nous devons considérer successivement la formation de plusieurs particules distinctes qui dérivent directement de MoO_2Cl_2 par élimination d'un atome. Les particules de ce type sont : $\text{MoO}_2\text{Cl}^\bullet$ et MoOCl_2 et toutes deux ont une existence probable puisque des oxychlorures de mêmes formules globales sont connus.

a) - Formation initiale de $\text{MoO}_2\text{Cl}^\bullet$:

Dans cette hypothèse, on peut imaginer le mécanisme suivant :

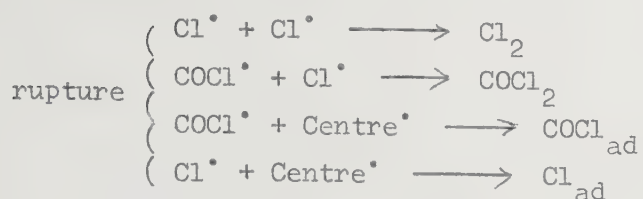


Avec, ici encore :

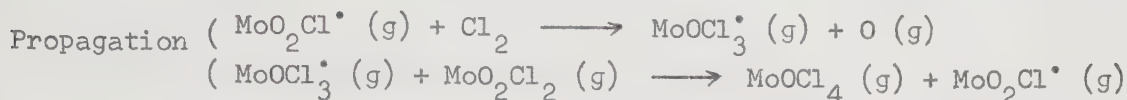


Le problème des mécanismes de rupture ne se poserait pas pour la formation de MoOCl_4 , mais pour la formation de COCl_2 .

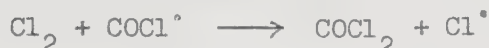
Ainsi, on peut imaginer :



Mais on peut imaginer aussi le même type de mécanisme, mais où la particule $\text{MoO}_2\text{Cl}^\bullet$ resterait en phase gazeuse.



et toujours



en supposant bien sûr qu'il se forme toujours $\text{Cl}^\bullet$ suivant :



Ces mécanismes sont cohérents, bien sûr, avec certains faits déjà évoqués pour les mécanismes précédents : formation de COCl_2 , formation d'oxygène atomique expliquant la vitesse d'oxydation du carbone à ces températures, instabilité de $\text{MoOCl}_3^\bullet$.

Mais, en plus, ce type de mécanisme où l'initiation porte sur MoO_2Cl_2 permettrait d'expliquer :

- qu'il se forme HCl avant MoOCl_4 , c'est-à-dire qu'il y a probablement du chlore atomique dans le milieu réactionnel sans qu'il y ait apparition de MoOCl_4 ,

- pourquoi un charbon peut être efficace à une température donnée, dans la réaction de formation de MoO_2Cl_2 , par exemple à partir de MoO_3 , sans permettre la formation de MoOCl_4 thermodynamiquement plus probable que MoO_2Cl_2 en présence de carbone (une étude thermodynamique, non reproduite ici, le montre bien) ; la présence d'atomes de chlore est-elle suffisante pour obtenir MoO_2Cl_2 mais non pour MoOCl_4 ? La température initiale de formation de MoOCl_4 se confond-elle avec la température initiale d'adsorption de MoO_2Cl_2 ?

b) - Formation initiale de MoOCl_2 :

Avec la formation de MoOCl_2 , on peut imaginer des mécanismes du même type que ceux que nous avons considérés plus haut, comme par exemple :



etc ...

avec, en parallèle, des mécanismes que nous avons déjà donnés pour la formation du phosgène.

Un tel schéma permet lui aussi de faire toutes les interprétations que nous avons faites à propos de l'initiation de MoO_2Cl et nous n'irons pas au-delà dans les spéculations sur les mécanismes de la formation de MoOCl_4 ; les discussions précédentes supposent, en effet, afin de pouvoir opter, des recherches expérimentales supplémentaires sur lesquelles nous reviendrons. Auparavant, nous voudrions porter notre attention sur un problème qui nous paraît important, lié à la nature des centres actifs : celui de leur conservation au cours de la réaction.

3°/ - La conservation des centres actifs :

On peut se demander en effet si le rôle du charbon peut être limité pour des raisons d'ordre thermodynamique (épuisement de l'élément carbone, réducteur) ou pour des raisons d'ordre cinétique (destruction du catalyseur par époussement des centres actifs).

Nous nous contenterons, dans le cadre de ce travail, de relater les faits suivants :

Nous avons vu, (page 26), que l'action du chlore sur MoO_2 en présence de charbon actif dégazé à 1000°C , puis chloré à 450°C pendant 24 h, ne permettait la formation de MoOCl_4 qu'à 280°C au lieu de 230°C avec le charbon non traité.

Cependant, si nous arrêtons l'expérience avant que tous les réactifs n'aient disparus, que nous refroidissions le mélange jusqu'à la température ambiante tout en laissant le milieu réactionnel sous atmosphère de chlore et que nous recommencions l'expérience, on observait que la température de début de réaction était abaissée par rapport à l'expérience précédente. Ainsi, dans le cas présent, la phase gazeuse rousse caractéristique de la présence de MoOCl_4 réapparaissait dès 240°C .

Ces observations ont été faites aussi avec MoO_3 comme avec MoO_2Cl_2 . Avec ce dernier, le charbon dégazé à 1000°C ne permet la formation de MoOCl_4 qu'à 280°C ; après avoir réagi une fois, MoOCl_4 se forme dès 240°C .

Donc le charbon, après avoir perdu une partie de ses propriétés (nous pourrions dire après avoir été désactivé), les retrouve après avoir participé à la réaction. Ces expériences tendraient à montrer que les centres actifs sont non seulement régénérés, mais multipliés au cours de la réaction.

De plus, nous pouvons dire que ce n'est certainement pas le chlore seul qui "réactive" le charbon : en effet, s'il en était ainsi, le fait de chlorer le charbon, après l'avoir dégazé par exemple, devrait permettre de le "réactiver". Or, il n'en est rien. Au contraire. Pour s'en convaincre, il suffit

de se reporter à la première partie de ce travail (pages 26 et 27) où nous constatons que les charbons dégazés puis chlorés ne permettent pas à la réaction de débiter à une température plus basse que les mêmes charbons seulement dégazés. Donc, c'est au cours de la réaction elle-même que les charbons retrouvent une partie de leurs propriétés.

Comment expliquer alors que le charbon se "réactive" ? L'hydrogène joue-t-il un rôle à ce stade ? Ou alors, ne peut-on pas retenir l'interprétation suivante : lors de la réaction, il y a consommation du carbone en tant que réactif. Et les atomes de carbone qui réagissent sont des atomes superficiels. La disparition de ceux-ci peut rendre accessibles à MoO_2Cl_2 ou à Cl_2 des "centres actifs" qui ne l'étaient pas auparavant.

Ou encore, l'oxygène libéré au cours de la réaction ne forme-t-il pas de nouveaux "centres actifs" ? A ces températures, l'oxydation du carbone ne peut-elle pas être considérée comme une oxydation ménagée, donc comme une véritable activation, telle que nous l'avons définie dans la deuxième partie de ce travail.

4°/ - Conclusion :

La discussion précédente sur les mécanismes de la réaction de MoO_2Cl_2 avec le chlore nous a conduit à la double hypothèse d'une réaction radicalaire en chaîne. Nous avons été amené alors à considérer l'initiation successivement à partir de molécules Cl_2 et à partir de molécules MoO_2Cl_2 . Nous avons proposé certains mécanismes qui sont effectivement radicalaires et en chaîne, d'autres qui sont sensés se dérouler à la surface du charbon catalyseur ; pour ceux-ci, nous conservons, par extension, l'expression utilisée généralement pour les réactions en phase homogène : "réaction radicalaire, en chaîne". Par là, nous entendons que la réaction implique la formation de radicaux, même si les particules concernées perdent leur caractère radicalaire par adsorption, et qu'à un centre actif, on peut attribuer toute une filiation (une chaîne) de particules, produits de la réaction.

Cette réserve faite, si nous pouvons maintenir l'hypothèse d'une réaction radicalaire en chaîne, nous ne pouvons pas opter pour l'un ou l'autre des schémas réactionnels envisagés : chacun est cohérent avec un ensemble de faits expérimentaux qui ne permet d'en exclure aucun.

Ensuite, cette discussion sur les mécanismes ne nous a nullement éclairé sur la structure des centres actifs ni, en particulier, sur un rôle éventuel de l'hydrogène chimisorbé. Nous pensons cependant que les deux problèmes sont liés et que la solution de l'un éclairera l'autre. Ceci révèle la nécessité de poursuivre les recherches dans ce sens ; en particulier, la discussion a montré d'évidence qu'il y a lieu d'étudier :

. l'adsorption du chlore et l'adsorption de MoO_2Cl_2 sur le charbon dégazé à différentes températures,

. l'évolution, conséquence de l'adsorption, de ses propriétés et notamment du nombre de centres paramagnétiques et de la teneur en hydrogène.

Il nous paraît également nécessaire d'accéder aux propriétés structurales et à la texture des échantillons, propriétés que nous avons passées totalement sous silence : en particulier, l'activité catalytique est-elle liée à l'existence de centres paramagnétiques d'une part, et à l'aire spécifique d'autre part ? (Le sphéron, peu actif dans la réaction de formation de MoOCl_4 a une aire spécifique près de 10 fois plus faible que le charbon BDH alors qu'il possède des centres paramagnétiques en nombre supérieur).

Enfin, il y aura lieu de mettre en jeu d'autres types de charbons en vue de permettre des comparaisons que nous ne sommes pas en mesure de faire actuellement. Et, sans doute, serons-nous conduit alors à mieux préciser la nature des fonctions superficielles sur lesquelles nous n'avons actuellement que de très vagues informations

C O N C L U S I O N

-*-*-

Nous avons vu au cours de ce travail que les conditions d'obtention des oxychlorures de molybdène VI, MoO_2Cl_2 et MoOCl_4 , à partir de MoO_2 ou MoO_3 et de chlore, étaient nettement différentes selon que l'on opérait en présence de charbon ou selon que l'on faisait agir le chlore sur les oxydes seuls. Ces conditions étaient différentes aussi selon la nature des charbons employés.

Dans la formation de MoO_2Cl_2 , le rôle des charbons se limite à abaisser la température de début de réaction.

Par contre, en ce qui concerne MoOCl_4 , la présence de charbon est indispensable si l'on veut obtenir cet oxychlorure. Il en est ainsi dans l'action du chlore sur le trioxyde de molybdène, mais aussi dans la réaction que nous avons mis en évidence au cours de ce travail, à savoir la formation de MoOCl_4 par action du chlore sur MoO_2Cl_2 .

En effet, dans ces deux réactions, on n'a jamais pu obtenir MoOCl_4 en l'absence de charbons.

La formation de MoOCl_4 semblait donc plus tributaire des substances carbonées que la formation de MoO_2Cl_2 .

Mais nous avons remarqué aussi que c'est le charbon actif BDH qui abaissait le plus la température de début de formation du monooxytétrachlorure de molybdène et que ce charbon perdait en grande partie ses propriétés vis à vis de cette réaction par dégazage à haute température.

Aussi, étant donné que ce charbon avait des propriétés plus marquées que les autres substances carbonées utilisées, nous avons donc étudié plus particulièrement celui-ci.

Nous avons constaté entre autres que sa surface spécifique restait pratiquement constante par traitement thermique jusqu'à 1200°C , ce qui nous permettait donc d'éliminer ce paramètre comme responsable unique du rôle particulier des charbons. Nous avons remarqué aussi qu'un dégazage sous hélium à 1000°C lui enlève pratiquement tout son oxygène chimisorbé et environ les trois quart de l'hydrogène présent dans cette substance.

Enfin, le nombre de centres paramagnétiques paraît nul lorsque ce charbon a été traité à cette température de 1000°C . Et il se trouve que c'est justement à partir de ce traitement à 1000°C que le charbon perd en grande partie ses propriétés vis à vis de la réaction de transformation de MoO_2Cl_2 en MoOCl_4 .

D'après la comparaison établie entre l'évolution des propriétés intrinsèques du charbon actif et l'évolution de ses propriétés dans cette réaction en fonction de sa température de dégazage, nous avons recherché les facteurs responsables du rôle particulier de ce charbon.

Nous avons admis, au vu de nos résultats expérimentaux, que la réaction est radicalaire et en chaîne et que le rôle du charbon en tant que réactif se double du rôle de catalyseur consistant à favoriser la formation de radicaux libres initiaux. Ceci serait en accord avec la formation de COCl_2 constatée lors de l'apparition de MoOCl_4 et aussi avec celle de HCl qui sont toutes deux des réactions admises comme étant radicalaires. De plus, ceci expliquerait que ICl , qui est un inhibiteur de radicaux libres, empêche la formation de MoOCl_4 . Enfin, ce rôle d'initiateur, rempli par ce que nous avons appelé les "centres actifs", pourrait être celui de sites porteurs de centres paramagnétiques localisés. En effet, ceux-ci sont susceptibles de former des radicaux libres.

Mais la présence de ces centres n'est pas suffisante pour justifier le rôle catalytique d'un charbon, la preuve en est dans la faible activité d'un noir de carbone, le sphéron, riche cependant en centres paramagnétiques.

Nous avons donc supposé que la présence de sites porteurs d'hydrogène était un facteur également nécessaire à l'activité catalytique, nous basant pour cela sur une étude fondamentale de PURI qui lie la présence d'hydrogène sur les charbons à leur aptitude à favoriser la formation de chlore atomique.

Cependant, d'autres facteurs texturaux ou structuraux ne sont pas à exclure comme responsables de l'activité catalytique et, en particulier, parmi ceux-ci, ou plutôt, traduisant ceux-ci, l'aire spécifique.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons conclure dès à présent que, dans la réaction de formation de MoOCl_4 à partir de MoO_2Cl_2 , le charbon actif étudié joue le rôle spécifique de catalyseur consistant en l'initiation de radicaux libres et que les sites responsables de cette activité comportent des centres paramagnétiques localisés.

—*—*—*—*

B I B L I O G R A P H I E

-*-*-*

- (1) - MAIRE J.
Thèse Faculté des Sciences - PARIS (1967),
- (2) - APOSTOLUK W, BARTECKI A.
Pr. Nauk. Inst. Chem. Nicorg. Met. Pierwiastkow Rzadkich Politech.
Wroclaw (1971), n° 7, 3 - 17,
- (3) - SERYAKOV G. U., BAKS S. A., ZHELTOVA U. V., STRASHUN E. P.
Zkur. Neorg. Khim. (1967), 12
- (4) - HEUBEL J.
Bull. Soc. Chim. France (1954), 1473-7,
- (5) - SAEKI Y., MATSUSAKI R., MATSUSHIMA T.
Denki Kagaku (1965) 33 (2), 151 - 5,
Denki Kagaku (1965) 33 (9), 659 - 61.
- (6) - RUFF et EISNER.
Ber. (1907) 40 - 2931,
- (7) - CAMELOT M., MORPAIN C.
C. R. Acad. Sci. Sér. C (1971) 273 (6),
- (8) - HEGEDÜS A. J., NEUGEBAUER J.
Z. anorg. allg. chem. Band 305 (1960),
- (9) - PURI B. R., MALHOTRA S. L., BANSAL R. C.
J. Indian Chem. Soc. (1963) 40, 179,
- (10) - LANG F. M., DE NOBLET M., DONNET J. B., LAHAYE J., PAPIRER E.
Carbon (OXFORD) (1967) 5 (1), 47-56 (Fr.)
- (11) - MARCHAND A.
"Les Carbones" - Tome I - MASSON (1965), p. 210 - 227,
- (12) - UEBERSFELD J.
"Les Carbones" - Tome I - MASSON (1965), p. 469 - 473,
- (13) - KUCZYNSKI W., JANIĄK J.
Bull. Soc. Amis. Sci. Lett. Poznan Sér. B (1972) 22, 97 - 101,
- (14) - EMMETT O. H.
Chem. Rev. (1948) 43, 69 - 148,

- (15) - DUBININ M. M., VICHNYAKOVA M. M., JOUSKOSKAYA E. G., LEONTEV E. A.,
LOUKYANOUITCH V. M., SARAHOV A. I.
J. fiz. Khim. (1960) 34, 2019 - 2029,
- (16) - BRUNAUER S.
The Adsorption of gases and Vapors, Princeton University,
Press. Princeton (1965) 394 - 408,
- (17) - MARCHAND A.
Nouveau traité de chimie minérale, P. PASCAL, Tome VIII,
1er fascicule, MASSON et Cie, PARIS, 1968, p. 481 et suivantes,
- (18) - KISELEV A. V.
Rev. Gen. Caout. (1964) 41, 377,
- (19) - SMITH W. R., SCHAEFFER D.
Proc. Second. Rubber Technol. Conf. LONDON (1948), p. 403,
- (20) - STUDEBAKER M. L., HUFFMAN E. W. D., WOLFE A. G., NABORS L. G.
Ind. Engng. Chem. (1956), 48, 162,
- (21) - CARTEN V. A., WEISS D. E.
Rev. Pure and Appl. Chem. (1957), 7, 69
- (22) - PURI B. R., SHARMA S. K.
Indian Journal of Chemistry (1970) 8, 1119 - 1122.
- (23) - DONNET J. B.
"Les Carbones" - Tome II - MASSON (1965), p. 738 - 756,
- (24) - DONNET J. B., MARGUIER P.
C. R. (1956) 247, 533,
DONNET J. B., HENRICH.
G. Bull. Soc. Chim. France 1609 (1960),
DONNET J. B., HUEBER F., REITZER G., ODDOUX J., RIESS G.
Bull. Soc. France 1727 (1962),
- (25) - RIVIN D.
4 Th. Technol. Conf. (LONDON), p. 1 (1962),
- (26) - STUDEBAKER M. L.
Rubber Age (1955) 77, 69,
STUDEBAKER M. L., HUFFMAN E. W. D., WOLFE A. C., NABORS L. G.
Ind. Eng. Chem. (1956) 48, 162,

- (27) - LANG F. M., DONNET J. B., DE NOBLET M., LAHAYE J.
Bull. Soc. Chim. France (1964), 2015,
- (28) - PURI B. R., BANSAL R. C.
Carbon (1964), 1, 451,
Ibid. Rev. Gén. Caout. (1963), 41, 453,
- (29) - DONNET J. B., HENRICH G.
C. R. (1968), 246, 3230
- (30) - PURI B. R., MALHOTRA S. L., BANSAL R. C.
J. Indian Chem. Soc. (1963), 40, 179,
- (31) - PURI B. R., TULSI S. S., BANSAL R. C.
J. Indian Chem. Soc. (1966), 4, 7,
- (32) - BASTICK M.
"Les Carbones" - Tome II - MASSON (1965) p. 469 - 73,
- (33) - CERUTTI M., UEBERSFELD J., MILLET J., PARISOT J.
J. Chim. Phys. (1960) 57, 907,
- (34) - DONNET J. B.
"Les Carbones" - MASSON (1965), p. 758,
- (35) - GLUKHOV A., ELISSEV S. S.
Zh. Neorg. Khim. (1963) 8, 50,
Zh. Neorg. Khim. (1970) 15, 2243,
- (36) - LARSON M. L., MOORE F. W.
Inorg. Chem. (1966) 5, 801,
- (37) - OPPERMANN H., STOVER G.
Z. anorg. allgem. Chem. (1972) 387, 219,
- (38) - KENICHIRO, YAMAMOTO, AKIO, KATO, TETSURO, SEIYAMA,
Kogyo Kagaku Zasshi, (1967), 70, 245.

